

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-7709

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/12	MEH		C 0 8 F 4/12	MEH
C 0 8 G 8/00	NBH		C 0 8 G 8/00	NBH
12/00	NCF		12/00	NCF
59/72	NKL		59/72	NKL
63/08	NLY		63/08	NLY

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-162782

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月24日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 島羽 泰正

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 田中 康裕

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 安池 円

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 感エネルギー線活性剤組成物、それを用いた感応性組成物ならびに画像形成用組成物

(57) 【要約】

【課題】 活性線に対する感受性に優れた特性を有する感エネルギー線活性剤組成物、およびそれを用いた硬化性感応性組成物、ポジ型感応性組成物、さらには発色性の画像形成用組成物を提供する。

【解決手段】 活性線の照射によって酸を発生する、オニウムカチオンと一般式(1)のボレートアニオンとから構成されるオニウムボレート錯体である感エネルギー線酸発生剤、および感エネルギー線塩基発生剤、さらには増感剤とからなることを特徴とする感エネルギー線活性剤組成物と、それを用いた硬化性感応性組成物、ポジ型感応性組成物、ならびに画像形成用組成物。

一般式(1)

[BY_mZ_n]⁻

(ただし、Yはフッ素または塩素、Zはフッ素、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基の中から選ばれる少なくとも2つ以上の電子吸引性基で置換されたフェニル基、mは0～3の整数、nは1～4の整数を表し、m+n=4である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】オニウムカチオンと一般式(1)のボレートアニオンとから構成されるオニウムボレート錯体である感エネルギー線酸発生剤(A)、および感エネルギー線塩基発生剤(B)とからなる感エネルギー線活性剤組成物。

一般式(1)

$[BY_n \cdot Z_m]^-$

(ただし、Yはフッ素または塩素、Zはフッ素、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基の中から選ばれ、少なくとも2つの電子吸引性基で置換されたフェニル基、mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、 $m+n=4$ である。)

【請求項2】さらに増感剤(C)を添加してなる請求項1記載の感エネルギー線活性剤組成物。

【請求項3】請求項1または請求項2記載の感エネルギー線活性剤組成物に、酸硬化性化合物(D)および塩基硬化性化合物(E)を添加してなる硬化性感応性組成物。

【請求項4】請求項1または請求項2記載の感エネルギー線活性剤組成物に、酸を触媒とする反応により現像液に対する親和性あるいは溶解性が変化する性質を有する化合物(F)を添加してなることを特徴とするポジ型感応性組成物。

【請求項5】請求項1または請求項2記載の感エネルギー線活性剤組成物に、酸との反応により発色する性質を有する色素前駆体(G)を添加してなる画像形成用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は感エネルギー線活性剤組成物、およびそれを用いた感応性組成物と該組成物に関する。さらに詳しくは、エネルギー線の照射下で酸を発生する酸発生剤とエネルギー線の照射下で塩基を発生する塩基発生剤からなる感エネルギー線活性剤組成物と、該活性剤組成物を用いた硬化性感応性組成物、ポジ型感応性組成物および画像形成用組成物に関する。これらの組成物は、成型樹脂、注型樹脂、封止剤、歯科用重合レジン、光造形樹脂、プリント基板用レジスト、カラーフィルター用レジスト、マイクロエレクトロニクス用レジスト、印刷版用感光性樹脂、感光性インキジェット、印刷(オフセット、グラビア、シルクスクリーン)用インキ、印刷校正用カラーブルーフ、塗料、表面コート剤、接着剤、粘着剤、離型剤、ホログラム記録材料等の分野に好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】エネルギー線の照射によって酸を発生する化合物としては、芳香族ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、セレノニウム塩等で代表されるオニウム塩類および金属アレーン錯体

が既に知られており、該オニウム塩または金属アレーン錯体をカチオンの重合しうる物質と混合して用いると、光照射によって発生したルイス酸が重合を誘発することが、米国特許第4069054号、同第4450360号、同第4576999号、同第4640967号、カナダ国特許第1274646号およびヨーロッパ特許第203829号において報告されており、またAdvances in Polymer Science 62, Initiators - Poly Reactions - Optical Activity, 1頁~48頁, Springer-Verlag (1984年)、最新UV硬化技術、技術情報協会編、29頁(1991年)などにおいて詳細な報告がなされている。特に産業上有用な酸発生剤として、トリアリールスルホニウム塩または鉄アレーン錯体が上市されており、特に高い感度特性を与えるものとして、アニオンがヘキサフルオロアンチモネートからなるオニウム塩が好適であるとされている。

【0003】ところで近年、ある種の有機ホウ素アニオンを有するヨードニウム化合物が、光カチオン重合の開始剤として良好な特性を示すことが報告されている。C. Priouら[(ラドテック・'94・ノースアメリカ・プロシーディングス(RadTech '94 North America Proc.))第1巻、187頁(1994年)およびポリメリック・マテリアルズ・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Polymer Mater. Sci. Eng.)、第72巻、417頁、(1995年)]によると、ジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートは、従来のジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートよりも、エポキシシリコンの重合に対し、より高い重合特性を有し、かつ毒性も小さいことが報告されている。さらに、特開平6-184170号ならびに国際特許第95/03338号公報においては、新規なオニウム有機硼酸塩および金属アレーン有機硼酸塩(例えば、ヨードニウム、スルホニウム、セレノニウム、ホスホニウム、アンモニウム、鉄アレーン)が提案されている。

【0004】ところで、酸を活性種として使用した各種感応性材料、特にポジ型フォトレジストの画像形成特性を向上する目的で、光酸発生剤に光塩基発生剤を組み合わせる画像形成の制御を行う提案が、特開平4-162040号において開示されている。該公知技術によれば、フォトレジストフィルムの非画像部位に存在している酸を、光塩基発生剤で中和することにより、画像特性に優れたポジ画像を得られるとされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、酸の発生源としてさまざまなオニウム塩が検討されているが、より一層の高い感度を示す感エネルギー線活性剤組

成物、感応性組成物、画像形成用組成物が望まれている。

【0006】上述したように、さまざまなオニウム塩が検討されているが、より一層の高い感度を示し、各種有機材料や樹脂への溶解性が高く、副生したルイス酸が反応系にいつまでも残存しない感エネルギー線酸発生剤が求められている。

【0007】従来の技術で述べたオニウム塩の内、特に産業上有用なものとして、トリアリールスルホニウム塩または鉄アレーン錯体が提案されており、これらの中で高い感度特性を与えるアニオンとしては、ヘキサフルオロアンチモネートが好適であるとされている。しかし、ヘキサフルオロアンチモネートを含有するオニウム塩には毒性の危険があり、それ以外のアニオン、例えば、ヘキサフルオロホスフェート等では、感度特性に劣るといった欠点がある。また、上記したオニウム塩の内、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート塩の場合、一般的に各種有機材料や樹脂への溶解性が必ずしも満足するレベルにないことがあり、溶解性を向上させるためのアニオン種の開発も課題の一つであった。さらに、これらのオニウム塩はいずれも、その分解によって副生したルイス酸が反応系にいつまでも残存し、金属等の腐食の原因になるなどの根本的な問題を内在している。

【0008】したがって、上述したように、さまざまなオニウム塩が検討されているが、より一層の高い感度を示し、各種有機材料や樹脂への溶解性が高く、副生したルイス酸が反応系にいつまでも残存しない光酸発生剤が求められていた。

【0009】一方、C. Priouらにより報告されているジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートは、エポキシシリコンの重合に対しては、従来のジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートよりも、より高い重合特性を有すると報告されているが、塩基発生剤との併用系については、全く検討されていない。

【0010】また、特開平4-162040号において、光酸発生剤として用いられるものとしては、有機スルホン酸のアルキルエステルのみの例示であるが、これら有機スルホン酸のアルキルエステルは、一般に溶媒や反応性モノマーなどに対する溶解性が低かったり、またその酸強度から硬化重合可能な化合物が限定されるなど、その使用範囲が限定されるという欠点があった。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上の諸問題点を考慮し解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至った。すなわち、本発明における第一の発明は、オニウムカチオンと一般式(1)のボレートアニオンとから構成されるオニウムボレート錯体である感エネルギー線酸発生剤(A)、および感エネルギー線塩基発生剤

(B)となる感エネルギー線活性剤組成物であり、一般式(1)

$[BY_m \cdot Z_n]^-$

(ただし、Yはフッ素または塩素、Zはフッ素、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基の中から選ばれる少なくとも2つの電子吸引性基で置換されたフェニル基、mは0~3の整数、nは1~4の整数を表し、m+n=4である。)

第二の発明は、該感エネルギー線活性剤組成物に増感剤(C)を添加してなる感エネルギー線活性剤組成物であり、第三の発明は、感エネルギー線活性剤組成物と、酸硬化性化合物(D)および塩基硬化性化合物(E)とからなる硬化性感応性組成物であり、第四の発明は、感エネルギー線活性剤組成物と、酸を触媒とする反応により現像液に対する親和性あるいは溶解性が変化する性質を有する化合物(F)とからなるポジ型感応性組成物であり、第五の発明は、該感エネルギー線活性剤組成物と、酸との反応により発色する性質を有する色素前駆体(G)とからなる画像形成用組成物である。

20 【0012】

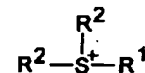
【発明の実施の形態】以下、詳細にわたって本発明を説明する。まず初めに、本発明の感エネルギー線酸発生剤(A)について説明する。本発明の感エネルギー線酸発生剤(A)を構成するオニウムカチオンとは、ヨードニウム、スルホニウム、スルホキシニウム、セレノニウム、ホスホニウム、アンモニウム、金属アレーンカチオンのほか、ビリジニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ベンゾオキサゾリウム、ベンゾチアゾリウム等の複素環カチオンをあげることができる。

30 【0013】この内、本発明の感エネルギー線酸発生剤(A)として好ましいオニウムカチオンの構造としては、一般式(2)~一般式(13)から選ばれるオニウムカチオンをあげることができる。

一般式(2)

【0014】

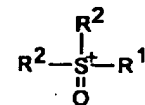
【化1】



40 【0015】一般式(3)

【0016】

【化2】



【0017】一般式(4)

【0018】

【化3】

50

C₂ ~ C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状アルケニル基、C₆ ~ C₁₈の単環、縮合多環アリール基、C₇ ~ C₁₈の単環、縮合多環アリールアルキル基、C₁ ~ C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシ基、C₆ ~ C₁₈の単環、縮合多環アリールオキシ基、C₁ ~ C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状脂肪族もしくはC₇ ~ C₁₉の単環、縮合多環芳香族アシル基、C₂ ~ C₁₉の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシカルボニル基、C₇ ~ C₁₉の単環、縮合多環アリールオキシカルボニル基、のいずれかを表す。Arは、一般式(10) ~ 一般式(13)に共通して、それぞれ独立に、フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良いC₆ ~ C₁₈の単環、縮合多環アリール基を表す。Cpは、シクロペンタジエニル基を表す。Xは、酸素もしくは硫黄原子を表す。iは0 ~ 5の整数を表す。jは、一般式(6) ~ 一般式(8)に共通して、0 ~ 4の整数を表す。kは、一般式(6) ~ 一般式(7)に共通して、0 ~ 3の整数を表す。さらに、隣接した、R同士、R² 同士、Ar 同士、もしくは、R¹ とR²、R¹ とR³ は、互いに共有結合によって環構造を形成していてもよい。) 20

【0038】この内、より好ましいオニウムカチオンの構造としては、感エネルギー線酸発生剤(A)のオニウムカチオン中心元素に、ベンジル基、置換されたベンジル基、フェナシル基、置換されたフェナシル基、アリル基、置換されたアリル基、アルコキシ基、置換されたアルコキシ基、アリールオキシ基、置換されたアリールオキシ基から選ばれる基が、直接化学結合しているものであり、具体的には、一般式(2)、一般式(3)、一般式(5)および一般式(7)から選ばれるオニウムカチオンである。 30

【0039】また、他の好ましいオニウムカチオンの構造として、一般式(9) ~ 一般式(13)のオニウムカチオンがあげられる。

【0040】この理由として、上に説明したオニウムカチオンは、概して、その還元電位が高いこと、すなわち、電子受容性が高いことがあげられる。そのため、エネルギー線、ことに光の照射によって、分解し、容易に酸を発生する。それは、特に増感剤(C)と組み合わせた場合に顕著な結果として認められる。

【0041】以下に、本発明の感エネルギー線酸発生剤(A)を構成するオニウムカチオン中の置換基について説明する。まず、本発明の感エネルギー線酸発生剤(A)を構成する一般式(2) ~ 一般式(8)で表されるオニウムカチオンにおける置換基R¹ において、

【0042】置換されたベンジル基とは、フッ素、塩素、臭素、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、水酸基、メルカプト基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アセチル基、ベンゾイル基、C₁ ~ C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状アルキル基、C₁ ~ C₁₈ 50

の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシ基、C₂ ~ C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシカルボニル基から選ばれる基で置換されたベンジル基があげられ、さらに、ベンジル基中のベンゼン環が、不飽和炭化水素基によって、C₁₀ ~ C₂₂の縮合多環芳香族環を形成していても良い構造があげられる。

【0043】これら置換されたベンジル基の具体例としては、o-フルオロベンジル基、m-フルオロベンジル基、p-フルオロベンジル基、o-クロロベンジル基、m-クロロベンジル基、p-クロロベンジル基、o-ブロモベンジル基、m-ブロモベンジル基、p-ブロモベンジル基、o-シアノベンジル基、m-シアノベンジル基、p-シアノベンジル基、o-ニトロベンジル基、m-ニトロベンジル基、p-ニトロベンジル基、2,4-ジフルオロフェニルメチル基、2,6-ジクロロフェニルメチル基、2,4,6-トリブロモフェニルメチル基、ペンタフルオロフェニルメチル基、p-(トリフルオロメチル)ベンジル基、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルメチル基、o-ヒドロキシベンジル基、m-ヒドロキシベンジル基、p-ヒドロキシベンジル基、o-メルカプトベンジル基、m-メルカプトベンジル基、p-メルカプトベンジル基、o-メチルスルフィニルベンジル基、m-メチルスルフィニルベンジル基、p-メチルスルフィニルベンジル基、o-メチルスルホニルベンジル基、m-メチルスルホニルベンジル基、p-メチルスルホニルベンジル基、o-アセチルベンジル基、m-アセチルベンジル基、p-アセチルベンジル基、o-ベンゾイルベンジル基、m-ベンゾイルベンジル基、p-ベンゾイルベンジル基、o-メチルベンジル基、m-メチルベンジル基、p-メチルベンジル基、p-エチルベンジル基、p-プロピルベンジル基、p-イソプロピルベンジル基、p-tert-ブチルベンジル基、p-オクタデシルベンジル基、p-シクロヘキシルベンジル基、o-メトキシベンジル基、m-メトキシベンジル基、p-メトキシベンジル基、p-エトキシベンジル基、p-プロポキシベンジル基、p-tert-ブトキシベンジル基、p-オクタデシルオキシベンジル基、p-シクロヘキサノキシベンジル基、o-メトキシカルボニルベンジル基、m-メトキシカルボニルベンジル基、p-メトキシカルボニルベンジル基、p-tert-ブトキシカルボニルベンジル基、p-イソプロポキシカルボニルベンジル基、p-tert-ブトキシカルボニルベンジル基、p-オクタデシルオキシカルボニルベンジル基、p-シクロヘキサノキシカルボニルベンジル基、1-ナフチルメチル基、2-ナフチルメチル基、9-アンズリルメチル基、1-ビレニルメチル基、5-ナフタセニルメチル基、6-ペンタセニルメチル基などがあげられる。

【0044】また、置換基R¹ における置換されたフェ

ナシル基とは、フッ素、塩素、臭素、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、水酸基、メルカプト基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、アセチル基、ベンゾイル基、C₁～C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状アルキル基、C₁～C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシカルボニル基、C₂～C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシカルボニル基から選ばれる基で置換されたフェナシル基があげられ、さらに、フェナシル基中のベンゼン環が、不飽和炭化水素基によって、C₁₀～C₂₂の縮合多環芳香族環を形成していても良い構造があげられる。

【0045】これら置換されたフェナシル基の具体例としては、*o*-フルオロフェナシル基、*m*-フルオロフェナシル基、*p*-フルオロフェナシル基、*o*-クロロフェナシル基、*m*-クロロフェナシル基、*p*-クロロフェナシル基、*o*-ブロモフェナシル基、*m*-ブロモフェナシル基、*p*-ブロモフェナシル基、*o*-シアノフェナシル基、*m*-シアノフェナシル基、*p*-シアノフェナシル基、*o*-ニトロフェナシル基、*m*-ニトロフェナシル基、*p*-ニトロフェナシル基、2,4-ジフルオロフェニルカルボニルメチル基、2,6-ジクロロフェニルカルボニルメチル基、2,4,6-トリブロモフェニルカルボニルメチル基、ペンタフルオロフェニルカルボニルメチル基、*p*-(トリフルオロメチル)フェナシル基、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルカルボニルメチル基、*o*-ヒドロキシフェナシル基、*m*-ヒドロキシフェナシル基、*p*-ヒドロキシフェナシル基、*o*-メルカプトフェナシル基、*m*-メルカプトフェナシル基、*p*-メルカプトフェナシル基、*o*-メチルスルフィニルフェナシル基、*m*-メチルスルフィニルフェナシル基、*p*-メチルスルフィニルフェナシル基、*o*-メチルスルホニルフェナシル基、*m*-メチルスルホニルフェナシル基、*p*-メチルスルホニルフェナシル基、*o*-アセチルフェナシル基、*m*-アセチルフェナシル基、*p*-アセチルフェナシル基、*o*-ベンゾイルフェナシル基、*m*-ベンゾイルフェナシル基、*p*-ベンゾイルフェナシル基、*o*-メチルフェナシル基、*m*-メチルフェナシル基、*p*-メチルフェナシル基、*p*-エチルフェナシル基、*p*-プロピルフェナシル基、*p*-イソプロピルフェナシル基、*p*-*t*-ブチルフェナシル基、*p*-オクタデシルフェナシル基、*p*-シクロヘキシルフェナシル基、*o*-メトキシフェナシル基、*m*-メトキシフェナシル基、*p*-メトキシフェナシル基、*p*-エトキシフェナシル基、*p*-プロポキシフェナシル基、*p*-イソプロポキシフェナシル基、*p*-*t*-ブトキシフェナシル基、*p*-オクタデシルオキシフェナシル基、*p*-シクロヘキサノオキシフェナシル基、*o*-メトキシカルボニルフェナシル基、*m*-メトキシカルボニルフェナシル基、*p*-メトキシカルボニルフェナシル基、*p*-エトキシカルボニルフェナシル基、*p*-プロポキシカルボニルフェナシル基、*p*-イソプロポキシカルボニルフェナシル基、*p*-

t-ブトキシカルボニルフェナシル基、*p*-オクタデシルオキシカルボニルフェナシル基、*p*-シクロヘキサノオキシカルボニルフェナシル基、1-ナフトイルメチル基、2-ナフトイルメチル基、9-アンスロイルメチル基、1-ビレニルカルボニルメチル基、5-ナフタセニルカルボニルメチル基、6-ベンタセニルカルボニルメチル基などがあげられる。

【0046】また、置換基R¹における置換されたアリル基とは、フッ素、ニトロ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、アセチル基、ベンゾイル基、C₁～C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状アルキル基、C₂～C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシカルボニル基、フェニル基から選ばれる基で置換されたアリル基があげられる。

【0047】これら置換されたアリル基の具体例としては、2,3,3-トリフルオロ-2-プロペニル基、3,3-ジニトロ-2-プロペニル基、3,3-ビス(トリフルオロメチル)-2-プロペニル基、3,3-ジシアノ-2-プロペニル基、2-メチル-3,3-ジシアノ-2-プロペニル基、2-ヘキシル-3,3-ジシアノ-2-プロペニル基、2-オクタデシル-3,3-ジシアノ-2-プロペニル基、2-イソプロピル-3,3-ジシアノ-2-プロペニル基、2-*t*-ブチル-3,3-ジシアノ-2-プロペニル基、2-シクロヘキシル-3,3-ジシアノ-2-プロペニル基、2-アセチル-3,3-ジシアノ-2-プロペニル基、2-ベンゾイル-3,3-ジシアノ-2-プロペニル基、2-フェニル-3,3-ジシアノ-2-プロペニル基、3,3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-メチル-3,3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-ヘキシル-3,3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-オクタデシル-3,3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-イソプロピル-3,3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-*t*-ブチル-3,3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-シクロヘキシル-3,3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-アセチル-3,3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-ベンゾイル-3,3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-フェニル-3,3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-ヘキシルオキシカルボニル-2-プロペニル基、2-フェニル-3,3-ビス(ヘキシルオキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-フェニル-3,3-ビス(オクタデシルオキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-フェニル-3,3-ビス(*t*-ブトキシカルボニル)-2-プロペニル基、2-フェニル-3,3-ビス(シクロヘキシルオキシカルボニル)-2-プロペニル基などがあげられる。

【0048】また、置換基R¹におけるアルコキシカルボニル基としては、C₁～C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコ

11

キシル基があげられ、メトキシ基、エトキシ基、プロボキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、オクタデカンオキシ基、イソプロボキシ基、*t*-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等があげられる。

【0049】また、置換基 R^1 における置換されたアルコキシ基とは、フッ素、塩素、臭素、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、水酸基から選ばれる基で置換された $C_1 \sim C_{18}$ の直鎖状、分岐鎖状アルコキシ基があげられ、フルオロメトキシ基、2-クロロエトキシ基、3-ブロモプロボキシ基、4-シアノブトキシ基、8-ニトロオクチルオキシ基、18-トリフルオロメチルオクタデカンオキシ基、2-ヒドロキシイソプロボキシ基、トリクロロメトキシ基等があげられる。

【0050】また、置換基 R^1 におけるアリールオキシ基とは、 $C_6 \sim C_{18}$ の単環、縮合多環アリールオキシ基であり、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、9-アンスリルオキシ基、9-フェナントリルオキシ基、1-ビレニルオキシ基、5-ナフタセニルオキシ基、1-インデニルオキシ基、2-アズレニルオキシ基、1-アセナフチルオキシ基、9-フルオレニルオキシ基、*o*-トリルオキシ基、*m*-トリルオキシ基、*p*-トリルオキシ基、2,3-キシリルオキシ基、2,5-キシリルオキシ基、メシチルオキシ基、*p*-クロメニルオキシ基、*p*-デシルフェノキシ基、*p*-シクロヘキシルフェノキシ基、4-フェニルフェノキシ基等があげられる。

【0051】また、置換基 R^1 における置換されたアリールオキシ基とは、フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基から選ばれる基で置換された $C_6 \sim C_{18}$ の単環、縮合多環アリールオキシ基であり、*o*-フルオロフェノキシ基、*m*-クロロフェノキシ基、*p*-ブロモフェノキシ基、*p*-ヒドロキシフェノキシ基、*m*-カルボキシフェノキシ基、*o*-メルカプトフェノキシ基、*p*-シアノフェノキシ基、*m*-ニトロフェノキシ基、*m*-アジドフェノキシ基、2-クロロ-1-ナフチルオキシ基、10-シアノ-9-アンスリルオキシ基、11-ニトロ-5-ナフタセニルオキシ基等があげられる。

【0052】以上述べた置換基 R^1 において、好ましいものとしては、フッ素、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、 $C_1 \sim C_4$ の直鎖状、分岐鎖状アルキル基、 $C_2 \sim C_5$ の直鎖状、分岐鎖状アルコキシカルボニル基、ベンゾイル基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、*p*-ートシル基といった電子吸引性基で置換されたベンジル基、フェナシル基、アリル基があげられる。そのような具体例としては、

【0053】*o*-シアノベンジル基、*p*-シアノベンジル基、*o*-ニトロベンジル基、*p*-ニトロベンジル基、ペンタフルオロフェニルメチル基、3,5-ビス(トリ

12

フルオロメチル)フェニルメチル基、*o*-アセチルベンジル基、*p*-アセチルベンジル基、*o*-メトキシカルボニルベンジル基、*p*-メトキシカルボニルベンジル基、*o*-*t*-ブトキシカルボニルベンジル基、*p*-*t*-ブトキシカルボニルベンジル基、*o*-ベンゾイルベンジル基、*p*-ベンゾイルベンジル基、*o*-メチルスルフィニルベンジル基、*p*-メチルスルフィニルベンジル基、*o*-メチルスルホニルベンジル基、*p*-メチルスルホニルベンジル基、*o*-(*p*-ートシル)ベンジル基、

10 【0054】*o*-シアノフェナシル基、*p*-シアノフェナシル基、*o*-ニトロフェナシル基、*p*-ニトロフェナシル基、ペンタフルオロベンゾイルメチル基、3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾイルメチル基、*o*-アセチルフェナシル基、*p*-アセチルフェナシル基、*o*-メトキシカルボニルフェナシル基、*p*-メトキシカルボニルフェナシル基、*o*-*t*-ブトキシカルボニルフェナシル基、*p*-*t*-ブトキシカルボニルフェナシル基、*o*-ベンゾイルフェナシル基、*p*-ベンゾイルフェナシル基、*o*-メチルスルフィニルフェナシル基、*p*-メチルスルフィニルフェナシル基、*o*-メチルスルホニルフェナシル基、*p*-メチルスルホニルフェナシル基、*o*-(*p*-ートシル)フェナシル基、*p*-(*p*-ートシル)フェナシル基、

【0055】3,3-ジシアノ-2-アロベニル基、1-メチル-3,3-ジシアノ-2-アロベニル基、2-フェニル-3,3-ジシアノ-2-アロベニル基、3,3-ビス(メトキシカルボニル)-2-アロベニル基、2-フェニル-3,3-ビス(メトキシカルボニル)-2-アロベニル基、シアノメトキシ基、アセチルメトキシ基、ベンゾイルメトキシ基、*p*-シアノフェノキシ基、ペンタフルオロフェニルメトキシ基があげられる。

【0056】この理由として、これらベンジル基やフェナシル基、アリル基、アルコキシ基、アリールオキシ基中に、シアノ基、ニトロ基、フルオロ基、トリフルオロメチル基、アセチル基、メトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、ベンゾイル基、メチルスルフィニル基、メチルスルホニル基、*p*-ートシル基などの電子吸引性基を導入することにより、オニウムカチオンがエネルギー線的作用で、電子を受けて、非可逆的な反応による還元、分解をする際に、置換基 R^1 が脱離しやすくなると共に、該オニウムカチオンの還元電位が高められ、すなわち電子受容性が高められるものと考えられる。

【0057】さらに、本発明の感エネルギー線酸発生剤(A)を構成する一般式(2)~一般式(4)で表されるオニウムカチオンにおける置換基 R^2 、一般式(8)で表されるオニウムカチオンにおける置換基 R^3 、一般式(9)で表されるオニウムカチオンにおける置換基 R^4 、一般式(5)~一般式(8)で表されるオニウムカチオンにおける置換基 R において、

50

13

【0058】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良いC₁～C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-デシルシクロヘキシル基、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリプロモメチル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシメチル基、メルカプトメチル基、シアノメチル基、ニトロメチル基、アジドメチル基等があげられる。

【0059】また、本発明の感エネルギー線酸発生剤(A)を構成する一般式(2)～一般式(4)で表されるオニウムカチオンにおける置換基R²、一般式(5)～一般式(8)で表されるオニウムカチオンにおける置換基R、一般式(10)～一般式(13)で表されるオニウムカチオンにおける置換基Arにおいて、

【0060】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良いC₆～C₁₈の単環、縮合多環アリール基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アンスリル基、9-フェナントリル基、1-ビレニル基、5-ナフタセニル基、1-インデニル基、2-アズレニル基、1-アセナフチル基、9-フルオレニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,3-キシリル基、2,5-キシリル基、メシチル基、p-クメニル基、p-ドデシルフェニル基、p-シクロヘキシルフェニル基、4-ビフェニル基、o-フルオロフェニル基、m-クロロフェニル基、p-ブロモフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、m-カルボキシフェニル基、o-メルカプトフェニル基、p-シアノフェニル基、m-ニトロフェニル基、m-アジドフェニル基等があげられる。

【0061】さらに、本発明の感エネルギー線酸発生剤(A)を構成する一般式(8)で表されるオニウムカチオンにおける置換基R³において、

【0062】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良いC₁～C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基、ドデシルチオ基、オクタデシルチオ基、イソプロピルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基、4-デシルシクロヘキシルチオ基、フルオロメチルチオ基、クロロメチルチオ基、ブロモメチルチオ

14

基、トリフルオロメチルチオ基、トリクロロメチルチオ基、トリプロモメチルチオ基、ヒドロキシメチルチオ基、カルボキシメチルチオ基、メルカプトメチルチオ基、シアノメチルチオ基、ニトロメチルチオ基、アジドメチルチオ基等があげられる。

【0063】また、本発明の感エネルギー線酸発生剤(A)を構成する一般式(9)で表されるオニウムカチオンにおける置換基R⁴、一般式(5)～一般式(8)で表されるオニウムカチオンにおける置換基Rにおいて、

【0064】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良いC₁～C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、オクタデカンオキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、フルオロメトキシ基、クロロメトキシ基、ブロモメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリプロモメトキシ基、ヒドロキシメトキシ基、カルボキシメトキシ基、メルカプトメトキシ基、シアノメトキシ基、ニトロメトキシ基、アジドメトキシ基等があげられる。

【0065】さらに、本発明の感エネルギー線酸発生剤(A)を構成する一般式(5)～一般式(8)で表されるオニウムカチオンにおける置換基Rにおいて、

【0066】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良いC₂～C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-オクテニル基、1-オクタデセニル基、イソプロペニル基、1-シクロヘキセニル基、トリフルオロエテニル基、1-クロロエテニル基、2,2-ジブロモエテニル基、4-ヒドロキシ-1-ブテニル基、1-カルボキシエテニル基、5-メルカプト-1-ヘキセニル基、1-シアノエテニル基、3-ニトロ-1-プロペニル基、4-アジド-2-ブテニル基等があげられる。

【0067】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良いC₇～C₁₈の単環、縮合多環アリールアルキル基としては、ベンジル基、p-トリルメチル基、2-ナフチルメチル基、9-アンスリルメチル基、4-(9-アンスリル)ブチル基、o-フルオロベンジル基、m-クロロベンジル基、p-ブロモベンジル基、p-ヒドロキシベンジル基、m-カルボキシベンジル基、o-メルカプトベンジル基、p-シアノベンジル基、m-ニトロベンジル基、m-アジドベンジル基等があげられる。

【0068】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ

ル基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良いC₆～C₁₈の単環、縮合多環アリールオキシ基としては、フェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、9-アンスリルオキシ基、9-フェナントリルオキシ基、1-ビレニルオキシ基、5-ナフタセニルオキシ基、1-インデニルオキシ基、2-アズレニルオキシ基、1-アセナフチルオキシ基、9-フルオレニルオキシ基、o-トリルオキシ基、m-トリルオキシ基、p-トリルオキシ基、2, 3-キシリルオキシ基、2, 5-キシリルオキシ基、メシチルオキシ基、p-クメニルオキシ基、p-デシルフェノキシ基、p-シクロヘキシルフェノキシ基、4-ビフェノキシ基、o-フルオロフェノキシ基、m-クロロフェノキシ基、p-プロモフェノキシ基、p-ヒドロキシフェノキシ基、m-カルボキシフェノキシ基、o-メルカプトフェノキシ基、p-シアノフェノキシ基、m-ニトロフェノキシ基、m-アジドフェノキシ基等があげられる。

【0069】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良いC₁～C₁₈の直鎖状、分岐鎖状、環状脂肪族もしくはC₇～C₁₉の単環、縮合多環芳香族アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ヘキサノイル基、ラウロイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、イソブチリル基、イソバレリル基、ヒバロイル基、シクロペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、ベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基、9-アンスロイル基、5-ナフタセロイル基、シンナモイル基、 α -フルオロアセチル基、 α -クロロアセチル基、 α -プロモアセチル基、 α -ヒドロキシアセチル基、 α -カルボキシアセチル基、 α -メルカプトアセチル基、 α -シアノアセチル基、 α -ニトロアセチル基、 α -アジドアセチル基等があげられる。

【0070】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良いC₂～C₁₉の直鎖状、分岐鎖状、環状アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、オクタデカンオキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、 α -ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、フルオロメトキシカルボニル基、クロロメトキシカルボニル基、プロモメトキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、トリクロロメトキシカルボニル基、トリプロモメトキシカルボニル基、ヒドロキシメトキシカルボニル基、カルボキシメトキシカルボニル基、メルカプトメトキシカルボニル基、シアノメトキシカルボニル基、ニトロメトキシカルボニル基、アジドメトキシカルボニル基等があげられる。

【0071】フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良いC₇～C₁₉の単環、縮合多環アリールオキシカルボニル基としては、フェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基、2-ナフチルオキシカルボニル基、9-アンスリルオキシカルボニル基、9-フェナントリルオキシカルボニル基、1-ビレニルオキシカルボニル基、5-ナフタセニルオキシカルボニル基、1-インデニルオキシカルボニル基、2-アズレニルオキシカルボニル基、1-アセナフチルオキシカルボニル基、9-フルオレニルオキシカルボニル基、o-トリルオキシカルボニル基、m-トリルオキシカルボニル基、p-トリルオキシカルボニル基、2, 3-キシリルオキシカルボニル基、2, 5-キシリルオキシカルボニル基、メシチルオキシカルボニル基、p-クメニルオキシカルボニル基、p-シクロヘキシルフェノキシカルボニル基、4-フェニルフェノキシカルボニル基、o-フルオロフェノキシカルボニル基、m-クロロフェノキシカルボニル基、p-プロモフェノキシカルボニル基、p-ヒドロキシフェノキシカルボニル基、m-カルボキシフェノキシカルボニル基、o-メルカプトフェノキシカルボニル基、p-シアノフェノキシカルボニル基、m-ニトロフェノキシカルボニル基、m-アジドフェノキシカルボニル基等があげられる。

【0072】さらに隣接した、R¹同士、R² 同士、Ar 同士、もしくは、R¹ とR²、R¹とR、R¹ とR

³ は、互いに共有結合によって環構造を形成していてもよく、このようなものとして例えば、メチレン基、エチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、エチレンジオキシ基、ジエチレンジオキシ基等のエーテル基、エチレンジチオ基、ジエチレンジチオ基等のチオエーテル基等があげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0073】以下に、本発明の感エネルギー線酸発生剤(A)の一般式(2)～一般式(13)で表されるオニウムカチオンの構造の具体例をあげる。

【0074】一般式(2)に該当するオニウムカチオン(スルホニウムカチオン)：

【0075】ベンジルスルホニウムカチオンの例：ジメチル(ベンジル)スルホニウム、ジメチル(o-フルオロベンジル)スルホニウム、ジメチル(m-クロロベンジル)スルホニウム、ジメチル(p-プロモベンジル)スルホニウム、ジメチル(p-シアノベンジル)スルホニウム、ジメチル(m-ニトロベンジル)スルホニウム、ジメチル(2, 4, 6-トリプロモフェニルメチル)スルホニウム、ジメチル(ペンタフルオロフェニルメチル)スルホニウム、ジメチル(p-(トリフルオロメチル)ベンジル)スルホニウム、ジメチル(p-ヒドロキシベンジル)スルホニウム、ジメチル(p-メルカプトベンジル)スルホニウム、ジメチル(p-メチルス

ルフィニルベンジル)スルホニウム、ジメチル(p-メチルスルホニルベンジル)スルホニウム、ジメチル(o-アセチルベンジル)スルホニウム、ジメチル(o-ベンゾイルベンジル)スルホニウム、ジメチル(p-メチルベンジル)スルホニウム、ジメチル(p-イソプロピルベンジル)スルホニウム、ジメチル(p-オクタデシルベンジル)スルホニウム、ジメチル(p-シクロヘキシルベンジル)スルホニウム、ジメチル(p-メトキシベンジル)スルホニウム、ジメチル(o-メトキシカルボニルベンジル)スルホニウム、ジメチル(p-イソプロポキシカルボニルベンジル)スルホニウム、ジメチル(2-ナフチルメチル)スルホニウム、ジメチル(9-アンソリルメチル)スルホニウム、ジエチル(ベンジル)スルホニウム、メチルエチル(ベンジル)スルホニウム、メチルフェニル(ベンジル)スルホニウム、ジフェニル(ベンジル)スルホニウム、ジイソプロピル(ベンジル)スルホニウムなど。

【0076】フェナシルスルホニウムカチオンの例：ジメチル(フェナシル)スルホニウム、ジメチル(o-フルオロフェナシル)スルホニウム、ジメチル(m-クロロフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-プロモフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-シアノフェナシル)スルホニウム、ジメチル(m-ニトロフェナシル)スルホニウム、ジメチル(2, 4, 6-トリプロモフェニルメチル)スルホニウム、ジメチル(p-(トリフルオロメチル)フェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-ヒドロキシフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-メルカプトフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-メチルスルフィニルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-メチルスルホニルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(o-アセチルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(o-ベンゾイルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-メチルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-イソプロピルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-オクタデシルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-シクロヘキシルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-メトキシフェナシル)スルホニウム、ジメチル(o-メトキシカルボニルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(p-イソプロポキシカルボニルフェナシル)スルホニウム、ジメチル(2-ナフトイルメチル)スルホニウム、ジメチル(9-アンソイルメチル)スルホニウム、ジエチル(フェナシル)スルホニウム、メチルエチル(フェナシル)スルホニウム、メチルフェニル(フェナシル)スルホニウム、ジフェニル(フェナシル)スルホニウム、ジイソプロピル(フェナシル)スルホニウム、テトラメチレン(フェナシル)スルホニウム、ペンタメチレン(フェナシル)スルホニウム、ヘキサメチレン(フェナシル)スルホニウム、エチレンジオキシ(フェナシル)スルホニウム、ジエチレンジオキシ(フェナシル)スルホニウム、エチレ

ンジチオ(フェナシル)スルホニウムなど。

【0077】アリルスルホニウムカチオンの例：ジメチル(アリル)スルホニウム、ジメチル(2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル)スルホニウム、ジメチル(3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)スルホニウム、ジメチル(2-メチル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)スルホニウム、ジメチル(2-アセチル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)スルホニウム、ジメチル(2-ベンゾイル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)スルホニウム、ジメチル(2-フェニル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)スルホニウム、ジメチル(3, 3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル)スルホニウムなど。

【0078】アルコキシルスルホニウムカチオンの例：ジメチル(メトキシ)スルホニウム、ジメチル(エトキシ)スルホニウム、ジメチル(プロポキシ)スルホニウム、ジメチル(ブトキシ)スルホニウム、ジメチル(オクチルオキシ)スルホニウム、ジメチル(オクタデカンオキシ)スルホニウム、ジメチル(イソプロポキシ)スルホニウム、ジメチル(tert-ブトキシ)スルホニウム、ジメチル(シクロペンチルオキシ)スルホニウム、ジメチル(シクロヘキシルオキシ)スルホニウム、ジメチル(フルオロメトキシ)スルホニウム、ジメチル(2-クロロエトキシ)スルホニウム、ジメチル(3-プロモプロポキシ)スルホニウム、ジメチル(4-シアノブトキシ)スルホニウム、ジメチル(8-ニトロオクチルオキシ)スルホニウム、ジメチル(18-トリフルオロメチルオクタデカンオキシ)スルホニウム、ジメチル(2-ヒドロキシイソプロポキシ)スルホニウム、ジメチル(トリス(トリクロロメチル)メチル)スルホニウムなど。

【0079】アリールオキシルスルホニウムカチオンの例：ジメチル(フェノキシ)スルホニウム、ジメチル(1-ナフチルオキシ)スルホニウム、ジメチル(2-ナフチルオキシ)スルホニウム、ジメチル(9-アンソリルオキシ)スルホニウム、ジメチル(9-フェナントリルオキシ)スルホニウム、ジメチル(p-トリルオキシ)スルホニウム、ジメチル(2, 3-キシリルオキシ)スルホニウム、ジメチル(o-フルオロフェノキシ)スルホニウム、ジメチル(m-クロロフェノキシ)スルホニウム、ジメチル(p-プロモフェノキシ)スルホニウム、ジメチル(p-ヒドロキシフェノキシ)スルホニウム、ジメチル(m-カルボキシフェノキシ)スルホニウム、ジメチル(o-メルカプトフェノキシ)スルホニウム、ジメチル(p-シアノフェノキシ)スルホニウム、ジメチル(m-ニトロフェノキシ)スルホニウム、ジメチル(m-アジドフェノキシ)スルホニウム、ジメチル(2-クロロ-1-ナフチルオキシ)スルホニウム、ジメチル(11-ニトロ-5-ナフタセニル)スルホニウムなど。

【0080】一般式(3)に該当するオニウムカチオン(スルホキソニウムカチオン)：

【0081】ベンジルスルホキソニウムカチオンの例：ジメチル(ベンジル)スルホキソニウム、ジメチル(p-ブロモベンジル)スルホキソニウム、ジメチル(p-シアノベンジル)スルホキソニウム、ジメチル(m-ニトロベンジル)スルホキソニウム、ジメチル(ペンタフルオロフェニルメチル)スルホキソニウム、ジメチル(p-ヒドロキシベンジル)スルホキソニウム、ジメチル(o-アセチルベンジル)スルホキソニウム、ジメチル(o-ベンゾイルベンジル)スルホキソニウム、ジメチル(p-イソプロピルベンジル)スルホキソニウム、ジメチル(p-メトキシベンジル)スルホキソニウム、ジメチル(o-メトキシカルボニルベンジル)スルホキソニウム、ジメチル(2-ナフチルメチル)スルホキソニウム、ジメチル(9-アンスリルメチル)スルホキソニウム、ジエチル(ベンジル)スルホキソニウム、メチルエチル(ベンジル)スルホキソニウム、メチルフェニル(ベンジル)スルホキソニウム、ジフェニル(ベンジル)スルホキソニウム、ジイソプロピル(ベンジル)スルホキソニウムなど。

【0082】フェナシルスルホキソニウムカチオンの例：ジメチル(フェナシル)スルホキソニウム、ジメチル(p-ブロモフェナシル)スルホキソニウム、ジメチル(p-シアノフェナシル)スルホキソニウム、ジメチル(m-ニトロフェナシル)スルホキソニウム、ジメチル(2, 4, 6-トリブロモフェニルメチル)スルホキソニウム、ジメチル(p-ヒドロキシフェナシル)スルホキソニウム、ジメチル(p-メルカプトフェナシル)スルホキソニウム、ジメチル(o-ベンゾイルフェナシル)スルホキソニウム、ジメチル(p-メチルフェナシル)スルホキソニウム、ジメチル(p-メトキシフェナシル)スルホキソニウム、ジメチル(o-メトキシカルボニルフェナシル)スルホキソニウム、ジメチル(2-ナフチルメチル)スルホキソニウム、ジメチル(9-アンスリルメチル)スルホキソニウム、ジエチル(フェナシル)スルホキソニウム、メチルエチル(フェナシル)スルホキソニウム、メチルフェニル(フェナシル)スルホキソニウム、ジフェニル(フェナシル)スルホキソニウム、ジイソプロピル(フェナシル)スルホキソニウム、テトラメチレン(フェナシル)スルホキソニウムなど。

【0083】アリルスルホキソニウムカチオンの例：ジメチル(アリル)スルホキソニウム、ジメチル(3, 3-ジシアノ-2-アロベニル)スルホキソニウム、ジメチル(2-ベンゾイル-3, 3-ジシアノ-2-アロベニル)スルホキソニウム、ジメチル(2-フェニル-3, 3-ジシアノ-2-アロベニル)スルホキソニウム、ジメチル(3, 3-ビス(メトキシカルボニル)-2-アロベニル)スルホキソニウムなど。

【0084】アルコキシスルホキソニウムカチオンの例：ジメチル(エトキシ)スルホキソニウム、ジメチル(プロポキシ)スルホキソニウム、ジメチル(オクチルオキシ)スルホキソニウム、ジメチル(イソプロポキシ)スルホキソニウム、ジメチル(シクロヘキシルオキシ)スルホキソニウム、ジメチル(2-クロロエトキシ)スルホキソニウムなど。

【0085】アリールオキシスルホキソニウムカチオンの例：ジメチル(フェノキシ)スルホキソニウム、ジメチル(2-ナフチルオキシ)スルホキソニウム、ジメチル(9-アンスリルオキシ)スルホキソニウム、ジメチル(p-トリルオキシ)スルホキソニウム、ジメチル(m-クロロフェノキシ)スルホキソニウム、ジメチル(m-カルボキシフェノキシ)スルホキソニウム、ジメチル(p-シアノフェノキシ)スルホキソニウムなど。

【0086】一般式(4)に該当するオニウムカチオン(ホスホニウムカチオン)：

【0087】ベンジルホスホニウムカチオンの例：トリメチルベンジルホスホニウム、トリエチルベンジルホスホニウム、トリフェニルベンジルホスホニウム、トリフェニル(p-フルオロベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(o-クロロベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(m-ブロモベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(p-シアノベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(m-ニトロベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(o-ヒドロキシベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(o-アセチルベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(m-ベンゾイルベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(p-メチルベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(p-イソプロポキシベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(o-メトキシカルボニルベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(1-ナフチルメチル)ホスホニウム、トリフェニル(9-アンスリルメチル)ホスホニウムなど。

【0088】フェナシルホスホニウムカチオンの例：トリメチルフェナシルホスホニウム、トリエチルフェナシルホスホニウム、トリフェニルフェナシルホスホニウム、トリフェニル(p-フルオロフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(o-クロロフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(m-ブロモフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(p-シアノフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(m-ニトロフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(o-ヒドロキシフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(o-アセチルフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(m-ベンゾイルフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(p-メチルフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(p-イソプロポキシフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(o-メトキシカルボニルフェナシル)ホスホニウム、トリフェニル(1-ナフチルメチル)ホスホニウム、トリフェニル

21

ル(9-アンスロイルメチル)ホスホニウムなど。

【0089】アリルホスホニウムカチオンの例:トリフェニルアリルホスホニウム、トリフェニル(3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)ホスホニウム、トリフェニル(2-ヘキシル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)ホスホニウム、トリフェニル(2-アセチル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)ホスホニウム、トリフェニル(2-フェニル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)ホスホニウムなど。

【0090】アルコキシホスホニウムカチオンの例:トリフェニルメトキシホスホニウム、トリフェニルブトキシホスホニウム、トリフェニルオクタデシルオキシホスホニウム、トリフェニルイソプロポキシホスホニウム、トリフェニル(2-クロロエトキシ)ホスホニウム、トリフェニル(4-シアノブトキシ)ホスホニウムなど。

【0091】アリールオキシホスホニウムカチオンの例:トリフェニルフェノキシホスホニウム、トリフェニル(1-ナフチルオキシ)ホスホニウム、トリフェニル(2-ナフチルオキシ)ホスホニウム、トリフェニル(9-アンスリルオキシ)ホスホニウム、トリフェニル(p-トリルオキシ)ホスホニウム、トリフェニル(2, 3-キシリルオキシ)ホスホニウム、トリフェニル(p-ヒドロキシフェノキシ)ホスホニウム、トリフェニル(m-カルボキシフェノキシ)ホスホニウムなど。

【0092】一般式(5)に該当するオニウムカチオン(ビリジニウムカチオン):

【0093】ベンジルビリジニウムカチオンの例: N-ベンジルビリジニウム、N-(o-クロロベンジル)ビリジニウム、N-(m-クロロベンジル)ビリジニウム、N-(p-シアノベンジル)ビリジニウム、N-(o-ニトロベンジル)ビリジニウム、N-(p-アセチルベンジル)ビリジニウム、N-(p-イソプロピルベンジル)ビリジニウム、N-(p-オクタデシルオキシベンジル)ビリジニウム、N-(p-メトキシカルボニルベンジル)ビリジニウム、N-(9-アンスリルメチル)ビリジニウム、2-クロロ-1-ベンジルビリジニウム、2-シアノ-1-ベンジルビリジニウム、2-メチル-1-ベンジルビリジニウム、2-ビニル-1-ベンジルビリジニウム、2-フェニル-1-ベンジルビリジニウム、1, 2-ジベンジルビリジニウム、2-メトキシ-1-ベンジルビリジニウム、2-フェノキシ-1-ベンジルビリジニウム、2-アセチル-1-ベンジルビリジニウム、2-メトキシカルボニル-1-ベンジルビリジニウム、3-フルオロ-1-ベンジルビリジニウム、4-メチル-1-ベンジルビリジニウムなど。

【0094】フェナシルビリジニウムカチオンの例: N-フェナシルビリジニウム、N-(o-クロロフェナシル)ビリジニウム、N-(m-クロロフェナシル)ビリジニウム、N-(p-シアノフェナシル)ビリジニウ

22

ム、N-(o-ニトロフェナシル)ビリジニウム、N-(p-アセチルフェナシル)ビリジニウム、N-(p-イソプロピルフェナシル)ビリジニウム、N-(p-オクタデシルオキシフェナシル)ビリジニウム、N-(p-メトキシカルボニルフェナシル)ビリジニウム、N-(9-アンスロイルメチル)ビリジニウム、2-クロロ-1-フェナシルビリジニウム、2-シアノ-1-フェナシルビリジニウム、2-メチル-1-フェナシルビリジニウム、2-ビニル-1-フェナシルビリジニウム、2-フェニル-1-フェナシルビリジニウム、1, 2-ジフェナシルビリジニウム、2-メトキシ-1-フェナシルビリジニウム、2-フェノキシ-1-フェナシルビリジニウム、2-アセチル-1-フェナシルビリジニウム、2-メトキシカルボニル-1-フェナシルビリジニウム、3-フルオロ-1-フェナシルビリジニウム、4-メチル-1-フェナシルビリジニウムなど。

【0095】アリルビリジニウムカチオンの例: N-アリルビリジニウム、N-(2-メチル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)ビリジニウム、N-(2-イソプロピル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)ビリジニウム、N-(2-ベンゾイル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)ビリジニウム、N-(2-ヘキシル-3, 3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル)ビリジニウムなど。

【0096】N-アルコキシビリジニウムカチオンの例: N-メトキシビリジニウム、N-オクチルオキシビリジニウム、N-オクタデシルオキシビリジニウム、N-イソプロポキシビリジニウム、N-シクロヘキシルオキシビリジニウム、1-エトキシ-2-メチルビリジニウム、N-(2-クロロエトキシ)ビリジニウムなど。

【0097】N-アリールオキシビリジニウムカチオンの例: N-フェノキシビリジニウム、N-(2-ナフチルオキシ)ビリジニウム、N-(9-アンスリルオキシ)ビリジニウム、N-(p-トリルオキシ)ビリジニウム、N-(2, 3-キシリルオキシ)ビリジニウム、N-(p-プロモフェノキシ)ビリジニウム、N-(p-ヒドロキシフェノキシ)ビリジニウムなど。

【0098】一般式(6)に該当するオニウムカチオン(キノリニウムカチオン):

【0099】ベンジルキノリニウムカチオンの例: N-ベンジルキノリニウム、N-(o-クロロベンジル)キノリニウム、N-(m-クロロベンジル)キノリニウム、N-(p-シアノベンジル)キノリニウム、N-(o-ニトロベンジル)キノリニウム、N-(p-アセチルベンジル)キノリニウム、N-(p-イソプロピルベンジル)キノリニウム、N-(p-オクタデシルオキシベンジル)キノリニウム、N-(p-メトキシカルボニルベンジル)キノリニウム、N-(9-アンスリルメチル)キノリニウム、2-クロロ-1-ベンジルキノリニウム、2-シアノ-1-ベンジルキノリニウム、2-

10

20

30

40

50

23

メチル-1-ベンジルキノリニウム、2-ビニル-1-ベンジルキノリニウム、2-フェニル-1-ベンジルキノリニウム、1, 2-ジベンジルキノリニウム、2-メトキシ-1-ベンジルキノリニウム、2-フェノキシ-1-ベンジルキノリニウム、2-アセチル-1-ベンジルキノリニウム、2-メトキシカルボニル-1-ベンジルキノリニウム、3-フルオロ-1-ベンジルキノリニウム、4-メチル-1-ベンジルキノリニウムなど。

【0100】フェナシルキノリニウムカチオンの例：N-フェナシルキノリニウム、N-(α -クロロフェナシル)キノリニウム、N-(m -クロロフェナシル)キノリニウム、N-(p -シアノフェナシル)キノリニウム、N-(α -ニトロフェナシル)キノリニウム、N-(p -アセチルフェナシル)キノリニウム、N-(p -イソプロピルフェナシル)キノリニウム、N-(p -オクタデシルオキシフェナシル)キノリニウム、N-(p -メトキシカルボニルフェナシル)キノリニウム、N-(9-アンスロイルメチル)キノリニウム、2-クロロ-1-フェナシルキノリニウム、2-シアノ-1-フェナシルキノリニウム、2-メチル-1-フェナシルキノリニウム、2-ビニル-1-フェナシルキノリニウム、2-フェニル-1-フェナシルキノリニウム、1, 2-ジフェナシルキノリニウム、2-メトキシ-1-フェナシルキノリニウム、2-フェノキシ-1-フェナシルキノリニウム、2-アセチル-1-フェナシルキノリニウム、2-メトキシカルボニル-1-フェナシルキノリニウム、3-フルオロ-1-フェナシルキノリニウム、4-メチル-1-フェナシルキノリニウムなど。

【0101】アリルキノリニウムカチオンの例：N-アリルキノリニウム、N-(2-メチル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)キノリニウム、N-(2-イソプロピル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)キノリニウム、N-(2-ベンゾイル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)キノリニウム、N-(2-ヘキシル-3, 3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル)キノリニウムなど。

【0102】N-アルコキシキノリニウムカチオンの例：N-メトキシキノリニウム、N-オクチルオキシキノリニウム、N-オクタデシルオキシキノリニウム、N-イソプロポキシキノリニウム、N-シクロヘキシルオキシキノリニウム、1-エトキシ-2-メチルキノリニウム、N-(2-クロロエトキシ)キノリニウムなど。

【0103】N-アリールオキシキノリニウムカチオンの例：N-フェノキシキノリニウム、N-(2-ナフトールオキシ)キノリニウム、N-(9-アンスリルオキシ)キノリニウム、N-(p -トリルオキシ)キノリニウム、N-(2, 3-キシリルオキシ)キノリニウム、N-(p -プロモフェノキシ)キノリニウム、N-(p -ヒドロキシフェノキシ)キノリニウムなど。

【0104】一般式(7)に該当するオニウムカチオン

24

(イソキノリニウムカチオン)：

【0105】ベンジルイソキノリニウムカチオンの例：N-ベンジルイソキノリニウム、N-(α -クロロベンジル)イソキノリニウム、N-(m -クロロベンジル)イソキノリニウム、N-(p -シアノベンジル)イソキノリニウム、N-(α -ニトロベンジル)イソキノリニウム、N-(p -アセチルベンジル)イソキノリニウム、N-(p -イソプロピルベンジル)イソキノリニウム、N-(p -オクタデシルオキシベンジル)イソキノリニウム、N-(p -メトキシカルボニルベンジル)イソキノリニウム、N-(9-アンスリルメチル)イソキノリニウム、1, 2-ジベンジルイソキノリニウムなど。

【0106】フェナシルイソキノリニウムカチオンの例：N-フェナシルイソキノリニウム、N-(α -クロロフェナシル)イソキノリニウム、N-(m -クロロフェナシル)イソキノリニウム、N-(p -シアノフェナシル)イソキノリニウム、N-(α -ニトロフェナシル)イソキノリニウム、N-(p -アセチルフェナシル)イソキノリニウム、N-(p -イソプロピルフェナシル)イソキノリニウム、N-(p -オクタデシルオキシフェナシル)イソキノリニウム、N-(p -メトキシカルボニルフェナシル)イソキノリニウム、N-(9-アンスロイルメチル)イソキノリニウムなど。

【0107】アリルイソキノリニウムカチオンの例：N-アリルイソキノリニウム、N-(2-メチル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)イソキノリニウム、N-(2-イソプロピル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)イソキノリニウム、N-(2-ベンゾイル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)イソキノリニウム、N-(2-ヘキシル-3, 3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロペニル)イソキノリニウムなど。

【0108】N-アルコキシイソキノリニウムカチオンの例：N-メトキシイソキノリニウム、N-オクチルオキシイソキノリニウム、N-オクタデシルオキシイソキノリニウム、N-イソプロポキシイソキノリニウム、N-シクロヘキシルオキシイソキノリニウムなど。

【0109】N-アリールオキシイソキノリニウムカチオンの例：N-フェノキシイソキノリニウム、N-(2-ナフトールオキシ)イソキノリニウム、N-(9-アンスリルオキシ)イソキノリニウム、N-(p -トリルオキシ)イソキノリニウム、N-(2, 3-キシリルオキシ)イソキノリニウム、N-(p -プロモフェノキシ)イソキノリニウム、N-(p -ヒドロキシフェノキシ)イソキノリニウムなど。

【0110】一般式(8)に該当するオニウムカチオン(ベンゾオキサゾリウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン)：

【0111】ベンゾオキサゾリウムカチオンの例：N-ベンジルベンゾオキサゾリウム、N-(p -フルオロベ

25

ンジル)ベンゾオキサゾリウム、N-(p-クロロベン
 ジル)ベンゾオキサゾリウム、N-(p-シアノベンジ
 ル)ベンゾオキサゾリウム、N-(o-メトキシカルボ
 ニルベンジル)ベンゾオキサゾリウム、N-フェナシル
 ベンゾオキサゾリウム、N-(o-フルオロフェナシ
 ル)ベンゾオキサゾリウム、N-(p-シアノフェナシ
 ル)ベンゾオキサゾリウム、N-(m-ニトロフェナシ
 ル)ベンゾオキサゾリウム、N-(p-イソプロポキシ
 カルボニルフェナシル)ベンゾオキサゾリウム、N-ア
 リルベンゾオキサゾリウム、N-(2-メチル-3, 3-
 ジシアノ-2-プロペニル)ベンゾオキサゾリウム、
 N-(2-ベンゾイル-3, 3-ジシアノ-2-プロペ
 ニル)ベンゾオキサゾリウム、N-(3, 3-ビス(メ
 トキシカルボニル)-2-プロペニル)ベンゾオキサ
 ザリウム、N-メトキシベンゾオキサゾリウム、N-(
 t-ブトキシ)ベンゾオキサゾリウム、N-(3-プロモ
 プロキシ)ベンゾオキサゾリウム、N-フェノキシ
 ベンゾオキサゾリウム、N-(1-ナフチルオキシ)ベン
 ゾオキサゾリウム、N-(m-カルボキシフェノキシ)
 ベンゾオキサゾリウム、2-メルカプト-3-ベンジル
 ベンゾオキサゾリウム、2-メチル-3-ベンジルベン
 ゾオキサゾリウム、2-メチルチオ-3-ベンジルベン
 ゾオキサゾリウム、6-ヒドロキシ-3-ベンジルベン
 ゾオキサゾリウム、7-メルカプト-3-ベンジルベン
 ゾオキサゾリウム、4, 5-ジフルオロ-3-ベンジル
 ベンゾオキサゾリウムなど。

【0112】ベンゾチアゾリウムカチオンの例：N-ベ
 ンジルベンゾチアゾリウム、N-(p-フルオロベンジ
 ル)ベンゾチアゾリウム、N-(p-クロロベンジル)
 ベンゾチアゾリウム、N-(p-シアノベンジル)ベン
 ゾチアゾリウム、N-(o-メトキシカルボニルベンジ
 ル)ベンゾチアゾリウム、N-フェナシルベンゾチア
 ザリウム、N-(o-フルオロフェナシル)ベンゾチア
 ザリウム、N-(p-シアノフェナシル)ベンゾチア
 ザリウム、N-(m-ニトロフェナシル)ベンゾチア
 ザリウム、N-(p-イソプロポキシカルボニルフェナシル)
 ベンゾチアゾリウム、N-アリルベンゾチアゾリウム、
 N-(2-メチル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニ
 ル)ベンゾチアゾリウム、N-(2-ベンゾイル-3,
 3-ジシアノ-2-プロペニル)ベンゾチアゾリウム、
 N-(3, 3-ビス(メトキシカルボニル)-2-プロ
 ペニル)ベンゾチアゾリウム、N-メトキシベンゾチ
 アゾリウム、N-(t-ブトキシ)ベンゾチアゾリウム、
 N-(3-プロモプロキシ)ベンゾチアゾリウム、N-
 フェノキシベンゾチアゾリウム、N-(1-ナフチル
 オキシ)ベンゾチアゾリウム、N-(m-カルボキシ
 フェノキシ)ベンゾチアゾリウム、2-メルカプト-3-
 ベンジルベンゾチアゾリウム、2-メチル-3-ベンジ
 ルベンゾチアゾリウム、2-メチルチオ-3-ベンジ
 ルベンゾチアゾリウム、6-ヒドロキシ-3-ベンジ
 ルベンゾチアゾリウム、7-メルカプト-3-ベンジ
 ルベンゾチアゾリウム、4, 5-ジフルオロ-3-ベンジ
 ルベンゾチアゾリウムなど。

26

ンゾチアゾリウム、7-メルカプト-3-ベンジルベン
 ゾチアゾリウム、4, 5-ジフルオロ-3-ベンジルベ
 ンゾチアゾリウムなど。

【0113】一般式(9)に該当するオニウムカチオン
 (フリルもしくはチエニルヨードニウムカチオン)：

【0114】ジフリルヨードニウム、ジチエニルヨード
 ニウム、ビス(4, 5-ジメチル-2-フリル)ヨード
 ニウム、ビス(5-クロロ-2-チエニル)ヨードニウ
 ム、ビス(5-シアノ-2-フリル)ヨードニウム、ビ
 ス(5-ニトロ-2-チエニル)ヨードニウム、ビス
 (5-アセチル-2-フリル)ヨードニウム、ビス(5-
 カルボキシ-2-チエニル)ヨードニウム、ビス(5-
 メトキシカルボニル-2-フリル)ヨードニウム、ビ
 ス(5-フェニル-2-フリル)ヨードニウム、ビス
 (5-(p-メトキシフェニル)-2-チエニル)ヨード
 ニウム、ビス(5-ビニル-2-フリル)ヨードニウ
 ム、ビス(5-エチニル-2-チエニル)ヨードニウ
 ム、ビス(5-シクロヘキシル-2-フリル)ヨードニ
 ウム、ビス(5-ヒドロキシ-2-チエニル)ヨードニ
 ウム、ビス(5-フェノキシ-2-フリル)ヨードニウ
 ム、ビス(5-メルカプト-2-チエニル)ヨードニウ
 ム、ビス(5-ブチルチオ-2-チエニル)ヨードニウ
 ム、ビス(5-フェニルチオ-2-チエニル)ヨードニ
 ウムなど。

【0115】一般式(10)に該当するオニウムカチオン
 (ジアリールヨードニウムカチオン)：

【0116】ジフェニルヨードニウム、ビス(p-トリ
 ル)ヨードニウム、ビス(p-オクチルフェニル)ヨード
 ニウム、ビス(p-オクタデシルフェニル)ヨードニ
 ウム、ビス(p-オクチルオキシフェニル)ヨードニ
 ウム、ビス(p-オクタデシルオキシフェニル)ヨード
 ニウム、フェニル(p-オクタデシルオキシフェニル)ヨ
 ードニウムなど。

【0117】一般式(11)に該当するオニウムカチオン
 (トリアリールスルホニウムカチオン)：

【0118】トリフェニルスルホニウム、トリス(p-
 トリル)スルホニウム、トリス(フェニル)スルホニウ
 ム、トリス(2, 6-ジメチルフェニル)スルホニウ
 ム、トリス(p-シアノフェニル)スルホニウム、トリ
 ス(p-クロロフェニル)スルホニウムなど。

【0119】一般式(12)に該当するオニウムカチオン
 (トリアリールスルホキソニウムカチオン)：

【0120】トリフェニルスルホキソニウム、トリス
 (p-トリル)スルホキソニウム、トリス(フェニル)
 スルホキソニウム、トリス(2, 6-ジメチルフェニ
 ル)スルホキソニウム、トリス(p-シアノフェニル)
 スルホキソニウム、トリス(p-クロロフェニル)スル
 ホキソニウムなど。

【0121】一方、本発明の感エネルギー線酸発生剤
 (A)を構成する一般式(1)で表されるボレートアニ

オンにおける置換基Zとしては、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、2, 4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 4, 6-トリフルオロ-3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ジニトロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロ-3, 5-ジニトロフェニル基、2, 4-ジシアノフェニル基、4-シアノ-3, 5-ジニトロフェニル基、4-シアノ-2, 6-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基等があげられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0122】したがって、本発明の感エネルギー線酸発生剤(A)のボレートアニオンの構造として、具体的には、ペンタフルオロフェニルトリフルオロボレート、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルトリフルオロボレート、ビス(ペンタフルオロフェニル)ジフルオロボレート、ビス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ジフルオロボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)フルオロボレート、トリス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]フルオロボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート等があげられる。

【0123】この内、本発明の感エネルギー線酸発生剤(A)のボレートアニオンの構造として、好ましいものは、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートおよびテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレートである。

【0124】したがって、本発明の感エネルギー線酸発生剤(A)を構成する好ましいオニウムボレート錯体の具体例としては、以下に掲げるものをあげることができるが、本発明は、なんらこれらに限定されるものではない。

【0125】テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートの例:

【0126】ベンジルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートの例: ジメチル(ベンジル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(p-プロモベンジル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(p-シアノベンジル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(m-ニトロベンジル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(ペンタフルオロフェニルメチル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(p-(トリフルオロメチル)ベンジル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(p-メチルスルホニルベンジル)スルホニウムテトラキス(ペン

タフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(o-アセチルベンジル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(o-ベンゾイルベンジル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(p-イソプロピルベンジル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(p-メトキシベンジル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(2-ナフチルメチル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(9-アンソリルメチル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジエチル(ベンジル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、メチルエチル(ベンジル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、メチルフェニル(ベンジル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニル(ベンジル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなど。

【0127】フェナシルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートの例: ジメチル(フェナシル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(p-シアノフェナシル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(m-ニトロフェナシル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(p-(トリフルオロメチル)フェナシル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(p-メチルスルホニルフェナシル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(o-アセチルフェナシル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(o-ベンゾイルフェナシル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(p-イソプロピルフェナシル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(p-イソプロピルカルボニルフェナシル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(2-ナフトイルメチル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチル(9-アンソリルメチル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジエチル(フェナシル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、メチルエチル(フェナシル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、メチルフェニル(フェナシル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジフェニル(フェナシル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラメチレン(フェナシル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなど。

10

20

30

40

50

【0132】フェナシルスルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート の例：ジメチル（フェナシル）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチル（*p*-シアノフェナシル）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチル（*m*-ニトロフェナシル）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチル（*p*-（トリフルオロメチル）フェナシル）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチル（*p*-メチルスルホンイルフェナシル）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチル（*o*-アセチルフェナシル）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチル（*o*-ベンゾイルフェナシル）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチル（*p*-イソプロピルフェナシル）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチル（*p*-イソプロポキシカルボニルフェナシル）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチル（2-ナフトイルメチル）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジメチル（9-アンソロイルメチル）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジエチル（フェナシル）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、メチルエチル（フェナシル）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、メチルフェニル（フェナシル）スルホキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジフェニル（フェナシル）スルホキシニウムテトラキス（ペン

32

リフェニル（１－ナフチルメチル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニル（９－アンスリルメチル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなど。

【0137】フェナシルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート の例：トリエチルフェナシルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルフェナシルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニル（*p*-シアノフェナシル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニル（*m*-ニトロフェナシル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニル（1-ナフタロイルメチル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニル（9-アンスロイルメチル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなど。

【0138】アリルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートの例：トリフェニルアリルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニル（3，3-ジシアノ-2-プロペニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニル（2-フェニル-3，3-ジシアノ-2-プロペニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなど。

【0139】アルコキシホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート の例：トリフェニルメトキシホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルイソプロポキシホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニル（2-クロロエトキシ）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなど。

【0140】アリールオキシホスホニウムテトラキス
(ペンタフルオロフェニル) ボレート の例: トリフェニ
ルフェノキシホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロ
フェニル) ボレート、トリフェニル (9-アンスリルオ
キシ) ホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニ
ル) ボレート、トリフェニル (p-トリルオキシ) ホス
ホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレー
ト、トリフェニル (p-ヒドロキシフェノキシ) ホスホ
ニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート
など。

【0141】ベンジルビリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート の例：N-ベンジルビリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N-（p-シアノベンジル）ビリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N-（o-ニトロベンジル）ビリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N-（p-アセチルベンジル）ビリジニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボ

【0146】ベンジルキノリニウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレート の例：N-ベンジルキノリニウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレート、N-（p-シアノベンジル）キノリニウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレート、N-（o-ニトロベンジル）キノリニウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレート、N-（p-アセチルベンジル）キノリニウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレート、N-（9-アンスリルメチル）キノリニウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレート、2-シアノ-1-ベンジルキノリニウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレートなど。

【0151】ベンジルイソキノリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート の例：N-ベンジルイソキノリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N-（p-シアノベンジル）イソキノリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N-（o-ニトロベンジル）イソキノリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N-（9-アンスリルメチル）イソキノリニウムテトラキス（ペンタフ

35

ルオロフェニル) ボレート、1, 2-ジベンジルイソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレートなど。

【0152】フェナシルイソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレートの例: N-フェナシルイソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-(p-シアノフェナシル) イソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-(p-アセチルフェナシル) イソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-(p-メトキシカルボニルフェナシル) イソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-(9-アンスロイルメチル) イソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレートなど。

【0153】アリルイソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレートの例: N-アリルイソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-(2-イソプロピル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル) イソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-(2-ベンゾイル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル) イソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレートなど。

【0154】N-アルコキシイソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレートの例: N-メトキシイソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-オクタデシルオキシイソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-イソプロポキシイソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレートなど。

【0155】N-アリールオキシイソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレートの例: N-フェノキシイソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-(9-アンスリルオキシ) イソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-(p-トリルオキシ) イソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-(p-ヒドロキシフェノキシ) イソキノリニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレートなど。

【0156】ベンゾオキサゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレートの例: N-ベンジルベンゾオキサゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-(p-シアノベンジル) ベンゾオキサゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-フェナシルベンゾオキサゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-(p-シアノフェナシル) ベンゾオキサゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-アリルベンゾオキサゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-(2-メチル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル) ベンゾオキサゾリウムテトラキス (ベンタフル

36

オロフェニル) ボレート、N-メトキシベンゾオキサゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-(3-ブロモプロポキシ) ベンゾオキサゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-フェノキシベンゾオキサゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-(1-ナフチルオキシ) ベンゾオキサゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、2-メルカプト-3-ベンジルベンゾオキサゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、2-メチルチオ-3-ベンジルベンゾオキサゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレートなど。

【0157】ベンゾチアゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレートの例: N-ベンジルベンゾチアゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-(p-シアノベンジル) ベンゾチアゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-フェナシルベンゾチアゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-(p-シアノフェナシル) ベンゾチアゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-アリルベンゾチアゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-(2-メチル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル) ベンゾチアゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-メトキシベンゾチアゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-(3-ブロモプロポキシ) ベンゾチアゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-フェノキシベンゾチアゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、N-(1-ナフチルオキシ) ベンゾチアゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、2-メルカプト-3-ベンジルベンゾチアゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、2-メチルチオ-3-ベンジルベンゾチアゾリウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレートなど。

【0158】フリルもしくはチエニルヨードニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレートの例: ジフリルヨードニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、ジチエニルヨードニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、ビス(4, 5-ジメチル-2-フリル) ヨードニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、ビス(5-クロロ-2-チエニル) ヨードニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、ビヨードニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、ビス(5-アセチル-2-フリル) ヨードニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレート、ビス(5-(p-メトキシフェニル)-2-チエニル) ヨードニウムテトラキス (ベンタフルオロフェニル) ボレートなど。

【0159】ジアリールヨードニウムテトラキス (ベン

38

フェニル] ポレート、ジメチル (p-イソプロピルベンジル) スルホニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジメチル (p-メトキシベンジル) スルホニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジメチル (2-ナフチルメチル) スルホニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジメチル (9-アンズリルメチル) スルホニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジエチル (ベンジル) スルホニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、メチルエチル (ベンジル) スルホニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、メチルフェニル (ベンジル) スルホニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジフェニル (ベンジル) スルホニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレートなど。

[0164] フェナシルスルホニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーートの例: ジメチル(フェナシル)スルホニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーート、ジメチル(p-シアノフェナシル)スルホニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーート、ジメチル(m-ニトロフェナシル)スルホニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーート、ジメチル(p-(トリフルオロメチル)フェナシル)スルホニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーート、ジメチル(p-メチルスルホニルフェナシル)スルホニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーート、ジメチル(o-アセチルフェナシル)スルホニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーート、ジメチル(o-ベンゾイルフェナシル)スルホニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーート、ジメチル(p-イソプロピルフェナシル)スルホニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーート、ジメチル(p-イソプロポキシカルボニルフェナシル)スルホニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーート、ジメチル(2-ナフトイルメチル)スルホニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーート、ジメチル(9-アンソロイルメチル)スルホニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーート、ジエチル(フェナシル)スルホニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーート、メチルエチル(フェナシル)スルホニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーート、メチルフェニル(フ

オロメチル)フェニル]ボレート、メチルフェニル(フ

オロメチル)フェニル]ボレート、メチルフェニル(フ

オロメチル)フェニル]ボレート、メチルフェニル(フ

[0168] ベンジルスルホキシニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジメチル (ベンジル) スルホキシニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジメチル (p-ブロモベンジル) スルホキシニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジメチル (p-シアノベンジル) スルホキシニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジメチル (m-ニトロベンジル) スルホキシニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジメチル (ペンタフルオロフェニルメチル) スルホキシニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジメチル (p- (トリフルオロメチル) ベンジル) スルホキシニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジメチル (p-メチルスルホニルベンジル) スルホキシニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジメチル (o-アセチルベンジル) スルホキシニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジメチル (o-ベンゾイルベンジル) スルホキシニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジメチル (p-イソプロピルベンジル) スルホキシニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジメチル (p-メトキシベンジル) スルホキシニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジメチル (2-ナフチルメチル) スルホキシニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジメチル (9-アンソリルメチル) スルホキシニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジエチル (ベンジル) スルホキシニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、メチルエチル (ベンジル) スルホキシニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、メチルフェニル (ベンジル) スルホキシニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレート、ジフェニル (ベンジル) スルホキシニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ポレートなど。

【0169】 フェナシルスルホキシニウムテトラキス
[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレ
ートの例: ジメチル(フェナシル)スルホキシニウムテ
トラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニ
ル]ボレート、ジメチル(p-シアノフェナシル)スル
ホキシニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロ
メチル)フェニル]ボレート、ジメチル(m-ニトロフ
ェナシル)スルホキシニウムテトラキス[3, 5-ビス

42

30

40

【0174】フェナシルホスホニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーートの例: トリエチルフェナシルホスホニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーート、トリフェニルフェナシルホスホニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレー

ラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレート、N-(9-アンスリルメチル)ピリジニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレート、4-シアノ-1-ベンジルピリジニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレートなど。

【0179】フェナシルビリジニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーートの例: N-フェナシルビリジニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーート、N-(p-シアノフェナシル)ビリジニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーート、N-(o-ニトロフェナシル)ビリジニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーート、N-(p-アセチルフェナシル)ビリジニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーート、N-(9-アンスロイルメチル)ビリジニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーート、2-シアノ-1-フェナシルビリジニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレーートなど。

【0180】アリルビリジニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレートの例:
N-アリルビリジニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレート、N-(2-イソプロピル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)ビリジニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレート、N-(2-ベンゾイル-3, 3-ジシアノ-2-プロペニル)ビリジニウムテトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレートなど。

【0181】N-アルコキシビリジニウムテトラキス
[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレ
ートの例：N-メトキシビリジニウムテトラキス[3,
5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、
1-エトキシ-2-メチルビリジニウムテトラキス
[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレ
ート、N-(2-クロロエトキシ)ビリジニウムテトラ
キス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]
ボレートなど。

【0182】N-アリアルオキシビリジニウムテトラキ
ス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボ
レート例: N-フェノキシビリジニウムテトラキ
ス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル〕ボレ
ート、N-(9-アンズリルオキシ)ビリジニウムテ
トラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニ
ル〕ボレート、N-(p-トリルオキシ)ビリジニウム
テトラキス〔3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェ
ニル〕ボレートなど。

【0183】ベンジルキノリニウムテトラキス「3, 5

47

ゾイル-3, 3-ジシアノ-2-アロベニル) イソキノ
リニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル)
フェニル] ボレートなど。

【0191】N-アルコキシイソキノリニウムテトラキ
ス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボ
レートの例: N-メトキシイソキノリニウムテトラキ
ス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボ
レート、N-オクタデシルオキシイソキノリニウムテ
トラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル]
ボレート、N-イソプロポキシイソキノリニウムテ
トラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル]
ボレートなど。

【0192】N-アリアルオキシイソキノリニウムテ
トラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェ
ニル] ボレートの例: N-フェノキシイソキノリニウム
テトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェ
ニル] ボレート、N- (9-アンスリルオキシ) イソキノ
リニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチ
ル) フェニル] ボレート、N- (p-トリルオキシ) イ
ソキノリニウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフル
20 オロメチル) フェニル] ボレート、N- (p-ヒドロキシ
フェノキシ) イソキノリニウムテトラキス [3, 5-ビ
ス (トリフルオロメチル) フェニル] ボレートなど。

【0193】ベンゾオキサゾリウムテトラキス [3, 5-
ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボレートの
例: N-ベンジルベンゾオキサゾリウムテトラキス

[3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボ
レート、N- (p-シアノベンジル) ベンゾオキサゾリウ
ムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フ
ェニル] ボレート、N-フェナシルベンゾオキサゾリウ
ムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フ
ェニル] ボレート、N- (p-シアノフェナシル) ベン
ゾオキサゾリウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフル
オロメチル) フェニル] ボレート、N-アリアルベンゾ
オキサゾリウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオ
ロメチル) フェニル] ボレート、N- (2-メチル-3,
3-ジシアノ-2-アロベニル) ベンゾオキサゾリウム
テトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェ
ニル] ボレート、N-メトキシベンゾオキサゾリウム
テトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェ
ニル] ボレート、N- (3-プロモプロポキシ) ベンゾ
オキサゾリウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオ
ロメチル) フェニル] ボレート、N-フェノキシベン
ゾオキサゾリウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフル
オロメチル) フェニル] ボレート、N- (1-ナフチル
オキシ) ベンゾオキサゾリウムテトラキス [3, 5-ビ
ス (トリフルオロメチル) フェニル] ボレート、2-メル
カプト-3-ベンジルベンゾオキサゾリウムテトラキ
ス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボ
レート、2-メチルチオ-3-ベンジルベンゾオキサゾ
リ

48

ウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル)
フェニル] ボレートなど。

【0194】ベンゾチアゾリウムテトラキス [3, 5-
ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボレートの例:
N-ベンジルベンゾチアゾリウムテトラキス [3, 5-
ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボレート、N-
 (p-シアノベンジル) ベンゾチアゾリウムテトラキ
ス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボ
レート、N-フェナシルベンゾチアゾリウムテトラキ
ス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボ
レート、N- (p-シアノフェナシル) ベンゾチアゾリ
ウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フ
ェニル] ボレート、N-アリアルベンゾチアゾリウム
テトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェ
ニル] ボレート、N- (2-メチル-3, 3-ジシアノ-
2-アロベニル) ベンゾチアゾリウムテトラキス [3,
5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボレート、
N-メトキシベンゾチアゾリウムテトラキス [3, 5-
ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボレート、N-
 (3-プロモプロポキシ) ベンゾチアゾリウムテトラ
キス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボ
レート、N-フェノキシベンゾチアゾリウムテトラキ
ス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボ
レート、N- (1-ナフチルオキシ) ベンゾチアゾリウ
ムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェ
ニル] ボレート、2-メルカプト-3-ベンジルベン
ゾチアゾリウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオ
ロメチル) フェニル] ボレート、2-メチルチオ-3-ベ
ンジルベンゾチアゾリウムテトラキス [3, 5-ビス
 (トリフルオロメチル) フェニル] ボレートなど。

【0195】フリルもしくはチエニルヨードニウムテ
トラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェ
ニル] ボレートの例: ジフリルヨードニウムテトラ
キス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボ
レート、ジチエニルヨードニウムテトラキス [3, 5-
ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボレート、ビス
 (4, 5-ジメチル-2-フリル) ヨードニウムテトラ
キス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル]
ボレート、ビス (5-クロロ-2-チエニル) ヨードニ
ウムテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル)
フェニル] ボレート、ビヨードニウムテトラキス [3,
5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボレート、
ビス (5-アセチル-2-フリル) ヨードニウムテトラ
キス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル]
ボレート、ビス (5- (p-メトキシフェニル) -2-
チエニル) ヨードニウムテトラキス [3, 5-ビス (ト
リフルオロメチル) フェニル] ボレートなど。

【0196】ジアリアルヨードニウムテトラキス [3,
5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボレートの
例: ジフェニルヨードニウムテトラキス [3, 5-ビス

50

49

(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、ビス(p-オクタデシルフェニル)ヨードニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、ビス(p-オクタデシルオキシフェニル)ヨードニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、フェニル(p-オクタデシルオキシフェニル)ヨードニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレートなど。
 【0197】トリアリールスルホニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレートの例: トリフェニルスルホニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、トリス(p-トリル)スルホニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、トリス(2, 6-ジメチルフェニル)スルホニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、トリス(p-シアノフェニル)スルホニウム*

50

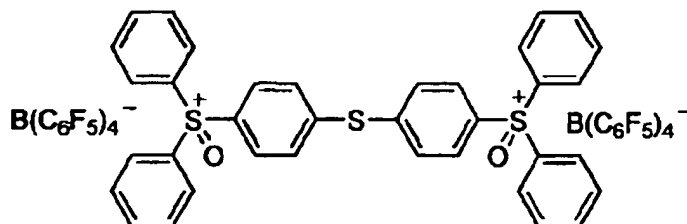
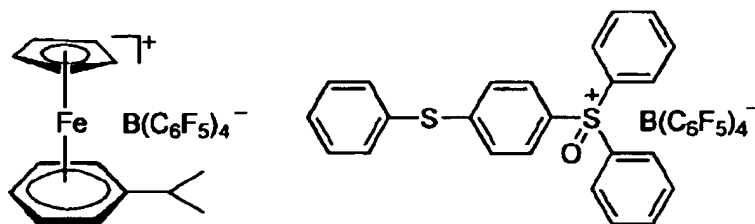
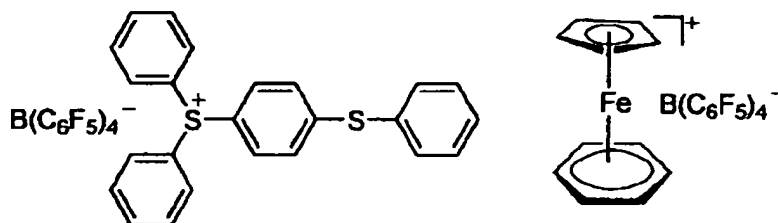
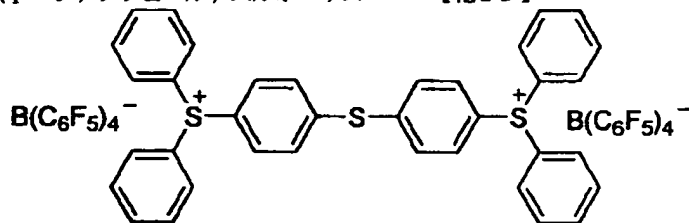
*テトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレートなど。

【0198】トリアリールスルホキソニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレートの例: トリフェニルスルホキソニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、トリス(p-トリル)スルホキソニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、トリス(2, 6-ジメチルフェニル)スルホキソニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、トリス(p-シアノフェニル)スルホキソニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレートなど。

【0199】また、下記化学式で示される各オニウムボレート錯体も、好ましい例としてあげられる。

【0200】

【化13】

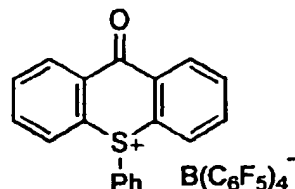
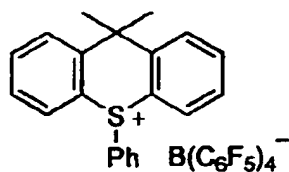
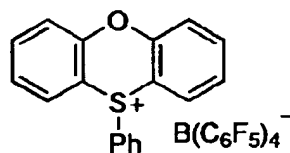
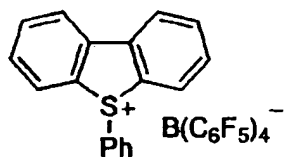
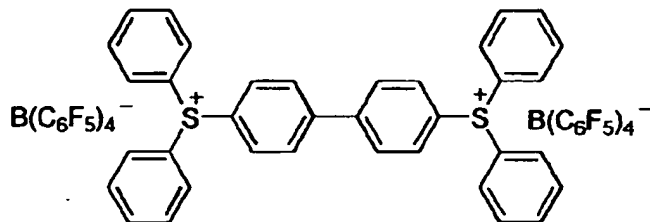
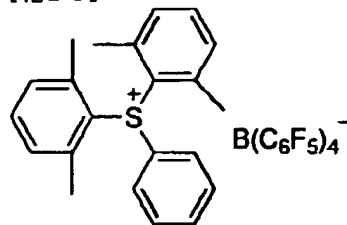
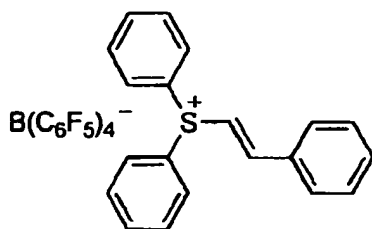


51

52

【0201】

* * 【化14】



【0202】本発明の感エネルギー線酸発生剤(A)は、エネルギー線、特に光の照射によって、容易に分解して、強い酸を発生するという特徴を有する。ここで発生する酸は、従来知られていた BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- といったアニオンをもつオニウム塩よりも、強い酸であると考えられる。しかも、分解して、酸を発生した後に加熱することにより、酸が残存しないといった特徴を有する。

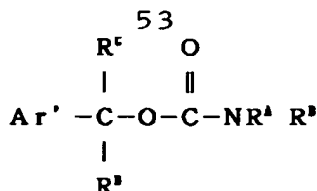
【0203】また、本発明の感エネルギー線酸発生剤(A)であるオニウムボレート錯体は、高い電子受容性を有し、エネルギー線の照射による分解を受けやすいため、重合性組成物とした際に高い感度を与える。これらオニウムボレート錯体の電子受容性は、ポーラログラフィもしくは、サイクリックボルタンメトリー等の電気化学的測定法で求められる還元電位で説明できる。なお、本明細書中で述べているオニウムボレート錯体の還元電位は、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・パートA・ポリマー・ケミストリー(J. Polym. Sci., A, Polym. Chem.)、第28巻、※50

※3137頁(1990年)や、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)、第106巻、4121頁(1984年)記載の方法で、容易に測定が可能である。

【0204】さらに、本発明の感エネルギー線酸発生剤(A)は、従来知られていた BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- といったアニオンをもつオニウム塩よりも、種々の有機溶媒やポリマー、オリゴマーに対する相溶性、溶解性が極めて高いことがあげられる。

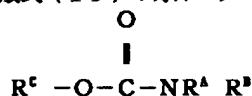
【0205】次に、本発明で使用する感エネルギー線塩基発生剤(B)について説明する。本発明で使用する事ができる適当な感エネルギー線塩基発生剤(B)とは、エネルギー線の照射によってアミンを生成する化合物であり、例えば、下記一般式(14)～一般式(22)の各化合物があげられる。

【0206】一般式(14)：ベンジルカルバメート類



(式中、 R^A は水素原子、または炭素数1～18の置換されていても良いアルキル基を示し、 R^B は炭素数1～18の置換されていても良いアルキル基、または芳香環炭素数6～20の置換されていても良いアリール基を示し、 R^C および R^D はそれぞれ独立に、炭素数1～18の置換されていても良いアルキル基、または芳香環炭素数6～20の置換されていても良いアリール基を示し、 Ar' は芳香環炭素数6～20の置換されていても良いアリール基を示す。)

【0207】一般式(15)：カルバメート類



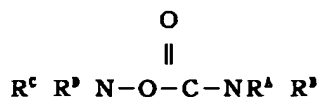
(式中、 R^A は水素原子、または炭素数1～18の置換されていても良いアルキル基を示し、 R^B は炭素数1～18の置換されていても良いアルキル基、または芳香環炭素数6～20の置換されていても良いアリール基を示し、 R^C は炭素数1～18の置換されていても良いアルキル基、または芳香環炭素数6～20の置換されていても良いアリール基を示す。)

【0208】一般式(16)：ベンゾインカルバメート類



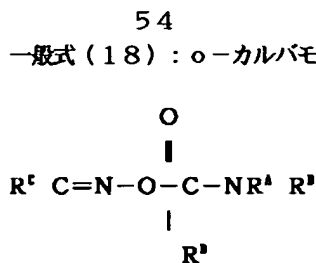
(式中、 R^A は水素原子、または炭素数1～18の置換されていても良いアルキル基を示し、 R^B は炭素数1～18の置換されていても良いアルキル基、または芳香環炭素数6～20の置換されていても良いアリール基を示し、 Ar' は芳香環炭素数6～20の置換されていても良いアリール基、 Ar'' は芳香環炭素数6～20の置換されていても良いアリーレン基を示す。)

【0209】一般式(17)： α -カルバモイルヒドロキシアミン類



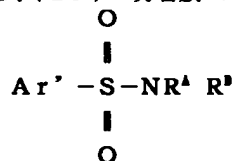
(式中、 R^A は水素原子、または炭素数1～18の置換されていても良いアルキル基を示し、 R^B は炭素数1～18の置換されていても良いアルキル基、または芳香環炭素数6～20の置換されていても良いアリール基を示し、 R^C および R^D はそれぞれ独立に、炭素数1～18の置換されていても良いアルキル基、または芳香環炭素数6～20の置換されていても良いアリール基を示す。)

【0210】一般式(18)： α -カルバモイルオキシム類



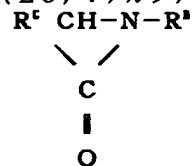
(式中、 R^A は水素原子、または炭素数1～18の置換されていても良いアルキル基を示し、 R^B は炭素数1～18の置換されていても良いアルキル基、または芳香環炭素数6～20の置換されていても良いアリール基を示し、 R^C および R^D はそれぞれ独立に、炭素数1～18の置換されていても良いアルキル基、または芳香環炭素数6～20の置換されていても良いアリール基を示す。)

【0211】一般式(19)：芳香族スルホンアミド類



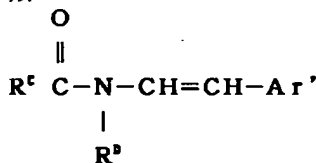
(式中、 R^A は水素原子、または炭素数1～18の置換されていても良いアルキル基を示し、 R^B は炭素数1～18の置換されていても良いアルキル基、または芳香環炭素数6～20の置換されていても良いアリール基を示し、 Ar' は芳香環炭素数6～20の置換されていても良いアリール基を示す。)

【0212】一般式(20)： α -ラクトン類



(式中、 R^B は炭素数1～18の置換されていても良いアルキル基、または芳香環炭素数6～20の置換されていても良いアリール基を示し、 R^C は、炭素数1～18の置換されていても良いアルキル基、または芳香環炭素数6～20の置換されていても良いアリール基を示す。)

【0213】一般式(21)：N-(2-アリールエチル)アミド類

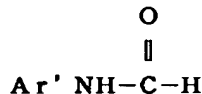


(式中、 R^C および R^D はそれぞれ独立に、炭素数1～18の置換されていても良いアルキル基、芳香環炭素数6～20の置換されていても良いアリール基を示し、 Ar' は芳香環炭素数6～20の置換されていても良いア

55

リール基を示す。)

【0214】一般式(22):アミド類



(式中、Ar' は芳香環炭素数6~20の置換されていても良いアリール基を示す。)

【0215】ここで、一般式(14)ないし一般式(22)において示される各置換基について説明する。ま

ず、炭素数1~18の置換されていても良いアルキル基としては、フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良い炭素数1~18の直鎖状、分岐鎖状、環状アルキル基があげられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-デシルシクロヘキシル基、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブromoメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブromoメチル基、ヒドロキシメチル基、カルボキシメチル基、メルカプトメチル基、シアノメチル基、ニトロメチル基、アジドメチル基等があげられる。

【0216】また、芳香環炭素数6~20の置換されていても良いアリール基としては、フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良い芳香環炭素数6~20の単環、縮合多環アリール基があげられ、具体的には、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アンズリル基、9-フェナントリル基、1-ビレニル基、5-ナフタセニル基、1-インデニル基、2-アズレニル基、1-アセナフチル基、9-フルオレニル*

56

*ル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、2,3-キシリル基、2,5-キシリル基、メシチル基、p-クメニル基、p-ドデシルフェニル基、p-シクロヘキシルフェニル基、4-ビフェニル基、o-フルオロフェニル基、m-クロロフェニル基、p-ブromoフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、m-カルボキシフェニル基、o-メルカプトフェニル基、p-シアノフェニル基、m-ニトロフェニル基、m-アジドフェニル基等があげられる。

【0217】さらに、芳香環炭素数6~20の置換されていても良いアリーレン基としては、フッ素、塩素、臭素、水酸基、カルボキシル基、メルカプト基、シアノ基、ニトロ基、アジド基で置換されていても良い芳香環炭素数6~20の単環、縮合多環アリーレン基があげられ、具体的には、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、1,4-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基、9,10-アンズリレン基、1,2-アセナフチレン基、4,4'-ビフェニレン基、3-フルオロ-1,2-フェニレン基、2-ブromo-1,4-フェニレン基等があげられる。

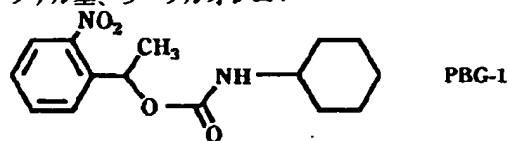
【0218】これらの感エネルギー線塩基発生剤(B)から発生するアミンは、加熱工程の間に蒸発によってアミンの実質的損失を防ぐのに十分な構造であることが望ましく、常圧下での沸点が60℃以上、好ましくは80℃以上であることが望ましい。その様な方法としては、炭素原子数が4以上のアミン化合物となるようにするか、あるいは高分子量アミンとなるようにするなどの方法をとることが好ましい。

【0219】好ましい、感エネルギー線塩基発生剤

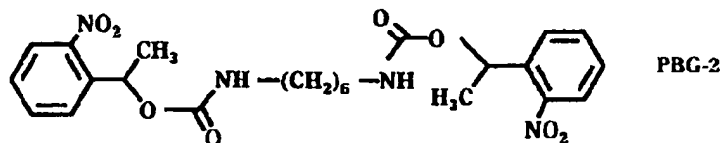
(B)として以下の構造の化合物を具体例として示す。

【0220】

【化15】



PBG-1

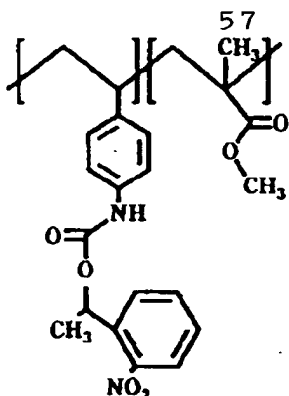


PBG-2

【0221】また、次に例示する様に、本発明で使用される感エネルギー線塩基発生剤(B)は高分子化合物であっても良い。

【0222】

【化16】

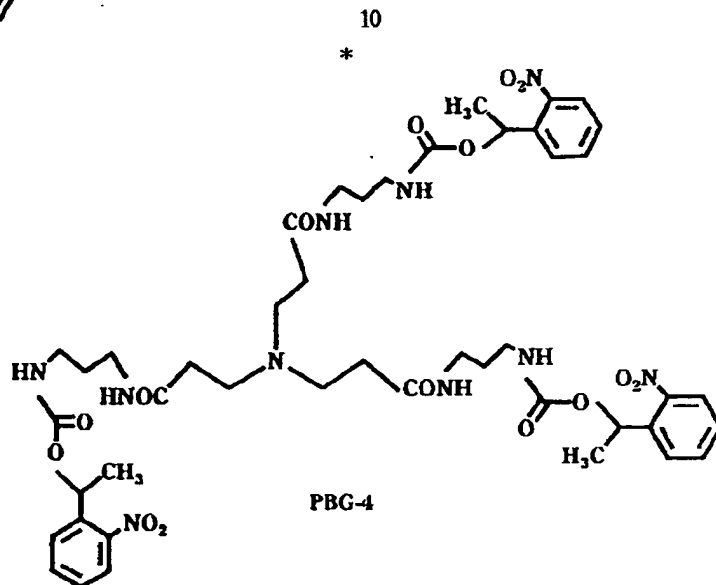


PBG-3

*【0223】またさらに、次に例示する様に、ジアミンとアクリル酸エステルのマイケル付加反応によって生産されるスターバーストオリゴマーであるデンドリマーなども感エネルギー線塩基発生剤(B)として使用することもできる。

【0224】

【化17】



PBG-4

【0225】上記した感エネルギー線塩基発生剤(B)は、例えば、J. F. Cameron他、J. M. J. Frechet、J. Photochem. Photobiol., A: Chem., 第59巻, 105頁(1991年)、J. F. Cameron他、J. Am. Chem. Soc., 第113巻, 4303頁(1991年)、J. F. Cameronら、J. Org. Chem., 第55巻, 5919頁(1990年)、J. E. Beecher他、Polym. Mat. Sci. Eng., 第64巻, 71頁(1991年)、J. M. J. Frechet他、Polym. Bull., 第30巻, 369頁(1993年)、C. Kutalら、J. Electrochem. Soc., 第134巻, 2280頁(1987年)などの、公知の文献にて記載されている方法を参考に得ることができる。さらに、吉田他、第4回ポリマー材料フォーラム, 105頁(1995年)に記載の1, 4-ジヒドロピリジン誘導体なども感エネルギー線塩基発生剤(B)として使用することができる。

【0226】次に、本発明における感エネルギー線酸発生剤(A)は、以下に示す増感剤(C)と組み合わせることによって、エネルギー線に対する活性をさらに高め、あるいはその感光波長領域を長波長化せしめること※50

※が可能となる。ここでいう増感剤(C)とは、エネルギー線の作用によって、感エネルギー線酸発生剤(A)との間でエネルギーもしくは電子の授受をし、該感エネルギー線酸発生剤(A)の分解を促進をするものである。

【0227】これら増感剤(C)の具体例としては、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、フェナントレン誘導体、ピレン誘導体、ナフタセン誘導体、ペリレン誘導体、ペンタセン誘導体等の縮合多環芳香族誘導体、アクリジン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、カルコン誘導体やジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノン等に代表される1, 2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、オキソノール誘導体等のポリメチン色素、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリリウム誘導体、ボルフィリン誘導体、テトラフェニルボルフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラベンゾボルフィリン誘導体、テトラピラジノボルフィラジン誘導体、フクロシアニン誘導体、

テトラアザボルフィラジン誘導体、テトラキノキサリボルフィラジン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、サブナフトロシアニン誘導体、ビリリウム誘導体、チオビリリウム誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、金属アレーン錯体、有機ルテニウム錯体等があげられ、その他さらに具体的には大河原信ら編、「色素ハンドブック」(1986年、講談社)、大河原信ら編、「機能性色素の化学」(1981年、シーエムシー)、池森忠三朗ら編、「特殊機能材料」(1986年、シーエムシー)に記載の色素および増感剤があげられるがこれらに限定されるものではなく、その他、紫外から近赤外域にかけての光に対して吸収を示す色素や増感剤があげられ、これらは必要に応じて任意の比率で二種以上用いてもかまわない。

【0228】これら、増感剤(C)の中で特に好ましいものとしては、アントラセン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、キサンテン誘導体、チオキサンテン誘導体、キサンテン誘導体、チオキサンテン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、スチリル誘導体、シアニン誘導体、アクリジン誘導体、ボルフィリン誘導体、ビリリウム誘導体、チオビリリウム誘導体等があげられる。

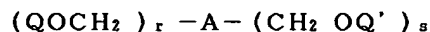
【0229】これらの具体例としては、アントラセン、1-アントラセンカルボン酸、2-アントラセンカルボン酸、9-アントラセンカルボン酸、9-アントラアルデヒド、9,10-ビス(クロロメチル)アントラセン、9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、9-プロモアントラセン、1-クロロ-9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、9-クロロメチルアントラセン、9-シアノアントラセン、9,10-ジプロモアントラセン、9,10-ジクロロアントラセン、9,10-ジシアノアントラセン、9,10-ジメチルアントラセン、9,10-ジブチルアントラセン、9,10-ジフェニルアントラセン、9,10-ジ-p-トリルアントラセン、9,10-ビス(p-メトキシフェニル)アントラセン、2-ヒドロキシメチルアントラセン、9-ヒドロキシメチルアントラセン、9-メチルアントラセン、9-フェニルアントラセン、9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジブトキシアントラセン、9,10-ジフェノキシアントラセン、9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸ナトリウム、1,4,9,10-テトラヒドロキシアントラセン、2,2,2-トリフルオロ-1-(9-アンズリル)エタノール、1,8,9-トリヒドロキシアントラセン、1,8-ジメトキシ-9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、さらには、特開平3-237106号公報記載の9-ビニルアントラセン、9-アントラセンメタノール、9-アントラセンメタノールのトリメチルシロキシエーテル等のアントラセン誘導体、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、アクリジンイ

ロー、ホスフィンR等のアクリジン誘導体、セトフラビンT等のベンゾチアゾール誘導体等があげられる。

【0230】つぎに、本発明で使用される酸硬化性化合物(D)について説明する。ここで、酸硬化性化合物(D)とは、本明細書中における感活性線酸発生剤組成物との共存下、活性線の作用によって、重合もしくは架橋反応によって高分子量物質に変換可能な化合物を意味し、以下に示す化合物またはそれらの混合物がこれに含まれる。

【0231】まず、酸触媒のもとで、あるいは加熱との併用で、架橋または重合反応により高分子量化する化合物が酸硬化性化合物(D)としてあげられる。典型的な例として、ホルムアルデヒドプレカーサーとしてのメチロール基、あるいは置換されたメチロール基を有する化合物として、下記一般式(23)で表される構造の化合物があげられる。

一般式(23)



〔上記一般式(23)中、Aは、GまたはG-H-Gで示される基であり、Gは置換もしくは非置換の単核もしくは縮合多核芳香族炭化水素基、または酸素、硫黄、窒素含有の複素環基を意味する。Hは単結合、または炭素数1~4の置換基を有してもよいアルキレン基、置換を有してもよいアリーレン基、アリールアルキレン基、もしくは-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-、-OCOO-、-CONH-、及びこれらの結合を一部に有するような置換基を有してもよいアルキレン基を意味する。またZ'はフェノール樹脂のような重合体であってもよい〕

Q、及びQ'は、互いに独立して、水素、炭素数1~4のアルキル基、シクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、アリールアルキル基、またはアシル基を意味する。rは1~3の整数、sは0~3の整数である。

【0232】ここで、一般式(23)のGないしHで表される、置換もしくは非置換の単核もしくは縮合多核芳香族炭化水素基としては、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、4-メチル-1,2-フェニレン基、4-クロロ-1,2-フェニレン基、4-ヒドロキシ-1,2-フェニレン基、2-メチル-1,4-フェニレン基、p,p'-ビフェニレン基、1,2-ナフチレン基、9,10-アンズリレン基、2,7-フェナンスリレン基等が、酸素、硫黄、窒素含有の複素環基としては、2,5-フリレン基、2,5-チエニレン基、2,4-オキサゾリレン基、2,4-チアゾリレン基、2,5-ベンゾフリレン基、2,5-ベンゾチエニレン基、2,6-ピリジレン基、5,8-キノリレン基等が、炭素数1~4の置換基を有してもよいアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基、エチルメチレ

61

ン基、クロロメチレン基、ジメチルメチレン基、ビス(トリフルオロメチル)メチレン基等が、置換基を有しても良いアリーレン基としては、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、4-メチル-1,2-フェニレン基、4-クロロ-1,2-フェニレン基、4-ヒドロキシ-1,2-フェニレン基、2-メチル-1,4-フェニレン基、*p*, *p'*-ビフェニレン基、1,2-ナフチレン基、9,10-アンスリレン基、2,7-フェナンスリレン基等が、アリーラルキレン基としては、ベンジリデン基、*p*-トリルメチレン基、2-ナフチルメチレン基等が、さらに、もしくは-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-、-OCOO-、-CONH-結合を一部に有するような置換基を有しても良いアルキレン基としては、メチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基、プロピレンジオキシ基、ジエチレンジオキシ基、トリエチレンジオキシ基、メチレンジチオ基、エチレンジチオ基、プロピレンジチオ基、ジエチレンジチオ基、トリエチレンジチオ基、メチレンジスルホニル基、エチレンジスルホニル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、-OOC-CH₂-COO-基、-OOC-(CH₂)₂-COO-基、-CH₂-OCOO-CH₂-基、-CH₂-(OCOO-CH₂)₂-基等があげられる。

【0233】また、一般式(23)のQおよびQ'で表される炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が、置換基を有しても良いアリール基としては、フェニル基、*p*-トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、*p*-メトキシフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナントリル基、*p*-シアノフェニル基、*p*-ニトロフェニル基、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、*p*-フルオロフェニル基、*p*-クロロフェニル基、*p*-ジメチルアミノフェニル基、*p*-フェニルチオフェニル基等が、アリーラルアルキル基としては、ベンジル基、2-ナフチルメチル基、9-アンスリルメチル基、フェニチル基、スチリル基、シンナミル基等が、アシル基としては、アセチル基、ヘキサノイル基、ベンゾイル基、シクロヘキサノイル基、メトキシアルキル基、サリチロイル基等があげられる。

【0234】このような酸硬化性化合物(D)の具体例としては、様々なアミノプラスト類またはフェノプラスト類、即ち尿素-ホルムアルデヒド、メラミン-ホルムアルデヒド、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド、グリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂やそれらの単量体、もしくはオリゴマーがある。これらは、塗料用のベヒクル等の用途に多くのものが市販されている。例えば、アメリカンサイアナミッド社が製造するCyme l

62

(登録商標)300、301、303、350、370、380、1116、1130、1123、1125、1170等、あるいは三和ケミカル社製ニカラック(登録商標)Mw30、Mw 30M、Mw30HM、Mx45、Bx4000等のシリーズをその典型例としてあげることができる。これらは1種類でも2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0235】また、別の酸硬化性化合物(D)の具体例としては、ホルムアルデヒドプレカーサーとなり得るようなメチロール化またはアルコキシジメチル化されたフェノール誘導体がある。これらは単量体として用いても、レゾール樹脂、ベンジルーエテル樹脂のように樹脂化されたものを用いてもよい。

【0236】さらに、酸硬化性化合物(D)の別な系統として、シラノール基を有する化合物、例えば特開平2-154266号、特開平2-173647号に開示されている化合物をあげることができる。

【0237】また、ポリエンとポリチオールの混合物、例えばポリエンとして、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルマレエート、ジアリルカーボネート、トリアリルイソシアヌレート、ポリイソシアネートとアリルアルコールから製造されるウレタン系ポリエン(例えばヘキサメチレンジイソシアネートとアリルアルコールの重縮合反応によって得られるウレタン化合物など)などから選択される化合物と、例えばポリチオールとして、トリメチロールアロバントリチオールグリコレート、ペンタエリスリトール-テトラ-3-メルカプトアロビオネートなどから選択される化合物との混合物も、酸硬化性化合物(D)として例示することができる。

【0238】また、以下に示すアルコキシシラン類も酸硬化性化合物(D)としてあげることができる。具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類や、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等のアルコキシシリル基を有する化合物、さらに詳しくは、東レ・ダウコーニング社製品カタログ、59頁もしくは、信越シリコンシランカップリング剤製品カタログ(昭和62年9月発行)記載の「シランカップリング剤」、あるいは東レ・ダウコーニング社製品カタログ、61頁もしくは、東芝シリコン社総合カタログ、27頁(1986年4月発行)記載の「シラン化合物」として業界で知られるアルコキシシリル基を有する化合物が、アルコキシシラン類としてあげることができる。

【0239】さらに、酸硬化性化合物(D)として、カチオン重合可能な化合物あるいはその混合物をあげるこ

50

63

とができる。ここでいうカチオン重合可能な化合物とは、例えば、エポキシ化合物、スチレン類、ビニル化合物、ビニルエーテル類、スピロオルソエステル類、ビシクロオルソエステル類、スピロオルソカーボナート類、環状エーテル類、ラクトン類、オキサゾリン類、アジリジン類、シクロシロキサン類、ケタール類、環状酸無水物類、ラクタム類およびアリールジアルデヒド類などがあげられる。

【0240】まず、エポキシ化合物としては、従来、公知の芳香族エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物、更にはエポキシ単量体、エビスアルファイト単量体類があげられる。芳香族エポキシ化合物の例としては、フェニルグリシジルエーテルなどの単官能エポキシ化合物や、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテルであって、例えばビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール化合物またはビスフェノール化合物のアルキレンオキサイド（例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等）付加体とエピクロヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル類、ノボラック型エポキシ樹脂類（例えば、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等）、トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル等があげられる。

【0241】脂環式エポキシ化合物としては、4-ビニルシクロヘキセンモノエポキシサイド、ノルボルネンモノエポキシサイド、リモネンモノエポキシサイド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサノールボキシレート、ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ) シクロヘキサノン-メタジオキサン、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル) エーテル、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ) シクロヘキサノン-メタジオキサン、2, 2-ビス[4-(2, 3-エポキシプロポキシ) シクロヘキシル] ヘキサフルオロプロパン、BHP E-3150 (ダイセル化学工業(株) 製、脂環式エポキシ樹脂(軟化点71℃) 等があげられる。

【0242】脂肪族エポキシ化合物としては、例えば1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールモノグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオ

64

ペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールモノグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンモノグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等があげられる。

【0243】スチレン類としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン等があげられる。ビニル化合物としては、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドンなどがあげられる。

【0244】ビニルエーテル類としては、例えばn-(またはiso-, t-) ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルグリコール、ネオペンチルグリコールモノビニルグリコール、グリセロールジビニルエーテル、グリセロールトリビニルエーテル、トリメチロールプロパンモノビニルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジグリセロールトリビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル2, 2-ビス(4-シクロヘキサノール) プロパンジビニルエーテル、2, 2-ビス(4-シクロヘキサノール) トリフルオロプロパンジビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類、アリルビニルエーテルなどのアルケニルビニルエーテル類、エチニルビニルエーテル、1-メチル-2-プロペニルビニルエーテルなどのアルキニルビニルエーテル類、4-ビニルエーテルスチレン、ハイドロキノンジビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル、ビスフェノールAジビニルエーテル、テトラプロモビスフェノールAジビニルエーテル、ビスフェノールFジビニルエーテル、フェノキシエチレンビニルエーテル、p-ブロモフェノキシエチレンビニルエーテルなどのアリールビニルエーテル類、1, 4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、N-m-クロロフェニルジエタノールアミンジビニルエーテル、m-フェニレンビス(エチレングリコール) ジビニルエーテル等のアラルキルジビニルエーテル類、ウレタンポリビニルエーテル(例えば、ALLIED-SIGNAL社製、V

ECtomer 2010)等をあげることができる。

【0245】スピロオルソエステル類としては、1, 4, 6-トリオキサスピロ(4, 4)ノナン、2-メチル-1, 4, 6-トリオキサスピロ(4, 4)ノナン、1, 4, 6-トリオキサスピロ(4, 5)デカンなどが、ビスクロオルソエステル類としては、1-フェニル-4-エチル-2, 6, 7-トリオキサビスクロ(2, 2, 2)オクタン、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2, 6, 7-トリオキサビスクロ(2, 2, 2)オクタンなどが、スピロオルソカーボナート類としては、1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、3, 9-ジベンジル-1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカンなどのような環状エーテル類があげられる。

【0246】環状エーテル類としては、オキセタン、フェニルオキセタンなどのオキセタン類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのテトラヒドロフラン類、テトラヒドロピラン、3-アプロピルテトラヒドロピランなどのテトラヒドロピラン類およびトリメチレンオキサイド、s-トリオキサンなどがあげられる。ラクトン類としては、 β -アプロピオラクトン、 γ -ブチラクトン、 δ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトンなどがあげられる。オキサゾリン類としては、オキサゾリン、2-フェニルオキサゾリン、2-デシルオキサゾリンなどがあげられる。

【0247】アジリジン類としては、アジリジン、N-エチルアジリジンなどがあげられる。シクロシロキサン類としては、ヘキサメチルトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、トリフェニルトリメチルシクロトリシロキサンなどがあげられる。ケタール類としては、1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサン、2-フェニル-1, 3-ジオキサン、2, 2-ジオクチル-1, 3-ジオキソランなどがあげられる。環状酸無水物類としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸などが、ラクタム類としては β -アプロピオラクタム、 γ -ブチロラクタム、 δ -カプロラクタムなどがあげられる。またアリールジアルデヒド類としては1, 2-ベンゼンジカルボキシアリデヒド、1, 2-ナフタレンジアルデヒドなどがあげられる。

【0248】次に、本発明で使用する塩基硬化性化合物(E)について説明する。本発明における塩基硬化性化合物(E)としては、本発明で使用する感エネルギー線塩基発生剤(B)から発生したアミンとの反応により、硬化または架橋反応を生じる化合物を挙げることができる。

【0249】したがって、塩基硬化性化合物(E)としては、先の酸硬化性化合物(D)として例示した中のエポキシ化合物を挙げることができ、前記したエポキシ化合物はいずれも塩基硬化性化合物(E)として好適に使用

用できる。特に、本発明では、感エネルギー線塩基発生剤(B)から発生したアミンが、感エネルギー線酸発生剤(A)によって、架橋もしくは重合したエポキシ化合物の重合率すなわちゲル化率をさらに向上することが可能となる。すなわち、本発明で使用する感エネルギー線酸発生剤(A)から発生した酸によるエポキシ化合物の重合あるいは架橋反応を起こさせた後、次いで感エネルギー線塩基発生剤(B)から発生したアミンで、さらに強固に重合または架橋反応を起こすことが可能となる。この際、本発明で使用する感エネルギー線酸発生剤(A)は、加熱によって酸発生剤としての機能が失活する性質を有するため、感エネルギー線塩基発生剤(B)に対するエネルギー線照射前に加熱することによって、塩基性化合物の反応が阻害されない。これは、本発明使用の感エネルギー線酸発生剤(A)を使用することによってはじめて成し得る。

【0250】その他の塩基硬化性化合物(E)としては、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添加キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジイソシアノメチルノルボルネン、パラフェニレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート、2-クロロ-1, 4-フェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3-ジメチル-4, 4-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3-ジメチル-4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3-ジメトキシ-4, 4-ビフェニレンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスクロヘプタントリイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族系、脂環族系、あるいは芳香族系イソシアネート化合物、ブロックドポリイソシアネート、さらには、ポリオール、ポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールなどとポリイソシアネート化合物とから得られる末端イソシアネートオリゴマーやポリマーを使用することができる。

【0251】さらに、山下晋三ら、架橋剤ハンドブック、p34(大成社)に記載の、アミン類と架橋反応する化合物、例えば、クロロアレンゴム、エビクロルヒドリウム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ(塩化ビニリデン/アクリロニトリル)共重合体、ポリ(塩化ビニル/ β -クロルエチルビニルエーテル)共重合体などの塩素系ポリマー、フッ化ビニリデン/パーフルオロプロピレン共重合体、ルミフロン(旭硝子社製)、セフラルコート(セントラル硝子社製)などのフ

67

ッ素系ポリマー、クロロスルホン化ポリエチレン、カルボキシル基含有ポリマー、例えば(メタ)アクリル酸およびその(メタ)アクリレートとの共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体などの酸無水物含有ポリマーなど、アミンとの架橋反応を生じうる化合物を挙げることができるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0252】本発明の硬化性感応性組成物は、常温で液状であれば、そのまま、コーターなどによる基材への塗布や、ディスペンサーや注入器などによる滴下、あるいはインキジェットノズルなどによる噴射で、各種用途に使用可能である。またさらに、高分子重合体等のバインダーを共存させて使用することも可能である。高分子重合体が、固体状のものであれば溶剤中で混合し、ガラス板、アルミニウム板、銅板、銅板などの金属板、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリオレフィン等のポリマーフィルムまたはプラスチック板などの各種基材上に塗布して使用することも可能である。

【0253】本発明の硬化性感応性組成物と混合して使用可能なバインダーとしては、ポリアクリレート類、ポリ- α -アルキルアクリレート類、ポリアミド類、ポリビニルアセタール類、ポリホルムアルデヒド類、ポリウレタン類、ポリカーボネート類、ポリスチレン類、ポリビニルエステル類等の重合体、共重合体があげられ、さらに具体的には、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセテート、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、シロキサンポリマー他、赤松清監修、「新・感光性樹脂の実験技術」、(シーエムシー、1987年)や「10188の化学商品」、657~767頁(化学工業日報社、1988年)記載の業界公知の有機高分子重合体があげられる。*

感エネルギー線酸発生剤(A)

+ 酸硬化性化合物(D)

熱

→ 感エネルギー線酸発生剤(A) 分解・・・(b)

感エネルギー線塩基発生剤(B)

+ 塩基硬化性化合物(E)

光2

→ 硬化物・・・(c)

【0257】本発明の硬化性感応性組成物には、さらに目的に応じて染料、有機および無機顔料、カブリ防止剤、退色防止剤、ハレーション防止剤、蛍光増白剤、界面活性剤、可塑剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、発泡剤、防カビ剤、抗菌剤、帯電防止剤、磁性体や、希釈を目的とした有機溶剤と混合して使用しても良い。

【0258】前記した様に、本発明の硬化性感応性組成物の重合または架橋方法としては、エネルギー線の照射によって重合させることが可能であるが、これに加えて、これらエネルギー線の照射と同時に、もしくはエネルギー

68

*【0254】以上の様な硬化性感応性組成物において、酸硬化性化合物(D)と塩基硬化性化合物(E)の両化合物を効果的に重合あるいは架橋せしめるためには、次の様な方法をとることが好ましい。例えば、下記スキームにおいて、予めエネルギー線照射によって感エネルギー線酸発生剤(A)から発生した酸で、酸硬化性化合物(D)を重合あるいは架橋せしめた後((a)の工程)、該感エネルギー線酸発生剤(A)を、熱反応により失活せしめ((b)の工程)、ついでエネルギー線の照射により、感エネルギー線塩基発生剤(B)からアミンを発生せしめ、塩基硬化性化合物(E)を、重合あるいは架橋せしめる((c)の工程)という方法をとることができる。

【0255】この際、感エネルギー線酸発生剤(A)から酸を発生せしめるに使用するエネルギー線のエネルギーレベルと、感エネルギー線塩基発生剤(B)からアミンを発生せしめるために使用するエネルギー線のエネルギーレベルが異なる場合、特に前者が後者より低い場合、例えば光エネルギーにおいては前者(光1)が後者(光2)より長波長の光を使用することによって、まず選択的に酸のみを発生せしめ、ついで塩基を発生させ、所望の重合あるいは架橋反応を起こすことが可能となる。さらに、特筆すべきは、本発明で使用する感エネルギー線酸発生剤(A)は、加熱によって酸発生機能を失活せしめることができるため、塩基硬化性化合物(E)の重合あるいは架橋反応を阻害しないという特長を有する。これは、本発明の感エネルギー線酸発生剤(A)を使用することによって、はじめてなしうる効果である。以上の様な方法で、本発明の硬化性感応性組成物の重合あるいは架橋反応を極めて効果的に促進することが可能であるが、本発明は、なんらこの硬化方法に限定されるものではない。

【0256】

光1

→ 硬化物・・・(a)

光2

→ 硬化物・・・(c)

40* ギー線の照射後に、加熱やサーマルヘッド等による熱エネルギーを加えることによる、いわゆるポストバークによって、目的とする重合物や硬化物を得ることも可能である。

【0259】エネルギー線源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、エキシマランプ、エキシマレーザ、窒素レーザアルゴンイオンレーザ、ヘリウムカドミウムレーザ、ヘリウムネオンレーザ、クリプトンイオンレーザ、各種半導体レーザ、YAGレーザ、発光

ダイオード、CRT光源、プラズマ光源等の各種光源に代表される光エネルギー源や、EB発生装置による電子線源があげられる。

【0260】故に、本発明の硬化性感応性組成物は、その目的にしたがって、成型樹脂、注型樹脂、封止剤、歯科用重合レジン、光造形樹脂、プリント基板用レジスト、カラーフィルター用レジスト、マイクロエレクトロニクス用レジスト、印刷版用感光性樹脂、感光性インキジェット、印刷インキ、印刷校正用カラーブルー、塗料、表面コート剤、接着剤、粘着剤、離型剤、ホログラム記録材料等の各種硬化性のエネルギー線感光性材料に応用することが可能である。

【0261】次に、本発明で使用する、酸を触媒とする反応により現像液に対する親和性あるいは溶解性が増加する性質を有する化合物(F)について説明する。本明細書で言う、酸を触媒とする反応により現像液に対する親和性あるいは溶解性が増加する性質を有する化合物

(F)とは、例えば、カルボン酸のエステル、炭酸のエステル、アルコキシシラン等があげられ、これらはいずれも、そのエステル結合や、シロキシ結合が、酸を触媒とする反応により、カルボキシル基や水酸基、シラノール基へと変化し、いずれも、アルカリ溶液等の現像液に対する親和性あるいは溶解性が増加する化合物を指す。また、「化学増幅型レジスト」として、業界公知のものも、これに含まれる。

【0262】したがって、酸を触媒とする反応により現像液に対する親和性あるいは溶解性が増加する性質を有する化合物(F)の具体例としては、ポリ(p-トキシカルボニルオキシスチレン〔Polym. Eng. Sci., 第23巻, 1012頁(1983年)〕、ポリ(p-ビニル安息香酸エステル)類、ポリメタクリル酸エステル類〔Proc. of SPIE, 第771巻, 24頁(1987年)、Macromolecules, 第21巻, 1475頁(1988年)〕、メタクリル酸 α , α' -ジメチルベンジルと α -メチルスチレンの共重合体〔ACS, 57頁(1989年)〕、トキシカルボニルマレイミドスチレン共重合体、トキシカルボニルフェニルマレイミドスチレン共重合体〔Proc. SPIE, 第631巻, 68頁(1981年)〕、ポリ(P-ヒドロキシスチレン)などのアルカリ可溶性フェノール樹脂をトリアルキルシリル基、テトラヒドロピラニル基、フラニル基等で保護した高分子化合物〔Polym. Eng. Sci., 第29巻, 856頁(1989年)、ACS Division PMSE, 第61巻, 417頁(1989年)〕、ポリ(α -アセトキシスチレン)〔J. Photopolym. Sci. Technol., 第3巻, 335頁(1990年)〕、ポリ(4-メチレン-4H-1, 3-ベンゾジオキシ-2-オン)〔Macromolecules, 第23巻, 2885頁(1990年)〕等の高分子化合物、ポリフタルアルデヒド〔ACS, 11頁(1984年)〕、ポリ(4-クロロフタルアルデヒド)〔J. Electrochem. Soc., 第136巻, 241頁(1989年)〕、ポリカーボネート〔ACS, 100頁(1989年)〕、ポリ(4-トリメチルシリルフタルアルデヒド)〔J. Electrochem. Soc., 第136巻, 245頁(1988年)〕等の酸により解重合を起こす高分子化合物を挙げることができる。

【0263】これらの高分子化合物は単独で使うことができるが、他のアルカリ可溶性樹脂、例えばフェノール性ノボラック樹脂と混合して使うこともできる。この場合、例示した高分子化合物類は、アルカリ可溶性樹脂のアルカリへの溶解抑制剤として作用する。また、本発明では、芳香族化合物類のト-ブチルエステル、ト-ブチルカーボネート、ト-ブチルエーテル類〔Proc. SPIE, 920, p60(1988年)、Polym. Eng. Sci., 第29巻, 846頁(1989年)〕、テトラヒドロピラニル基で保護したポリヒドロキシ化合物類〔特開平1-67500号〕、その他アセタール化合物類〔Polym. Eng. Sci., 第29巻, 874頁(1989年)〕等の低分子の溶解性抑制剤も使うことができる。

【0264】この様な高分子化合物には特に制限はないが、化合物の分子量が50より低いと膜形成性が悪くなり、また500, 00より高いと塗布溶媒に対する溶解性が悪くなる傾向があるため、分子量の範囲としては、重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフのポリスチレン換算値における)で2, 000~200, 000, 000の範囲の高分子化合物が好適に用いられる。該高分子化合物は、全感光性組成物(塗布溶媒は含まず)の重量を基準として、5~98重量%、好ましくは10~95重量%の量で使われる。これら例示した化合物は、アルカリ可溶性樹脂と併用することにより本発明の効果はさらに顕著になる。本発明に用いることのできるアルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂、アセトン-ヒロガロール樹脂やポリヒドロキシスチレン及びその誘導体を挙げることができる。これらの中で、特にノボラック樹脂が好ましく、所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0265】ここでいう所定のモノマーとしては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、2, 3-キシレノール等のキシレノール類、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、p-ト-ブチルフェノール等のアルキルフェノール類、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェ

10

20

30

40

50

71

ノール、*m*-エトキシフェノール、*p*-エトキシフェノール、*m*-プロポキシフェノール、*m*-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール、*o*-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香族化合物を単独もしくは2種以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-エチルベンズアルデヒド、*p*-*n*-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール体を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独もしくは2種以上組合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、硝酸、酢酸及びシュウ酸等を使用することができる。こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、2,000~30,000の範囲であることが好ましい。2,000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。特に好適なのは6,000~20,000の範囲である。これらのアルカリ可溶性樹脂の含有量は、感応性組成物の全重量（塗布溶媒は含まず）を基準として0~80重量%、好ましくは20~60重量%が適当である。

【0266】この様なポジ型の感応性組成物には、着色などの目的で、必要に応じて更に染料などを含有させることができる。好適な染料としては油溶性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上、オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（CI-42555）、メチルバイオレット（CI-42535）、ローダミンB（CI-45170B）、マラカイトグリーン（CI-42000）、メチレンブルー（CI-52015）などを挙げるができる。

72

【0267】以上の様な、本発明の硬化性およびポジ型感応性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布して用いることができる。ここで使用する溶媒としては、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどが好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0268】したがって、上記の様な硬化性あるいはポジ型の感応性組成物を用いて画像形成を行うに当たっては、精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）、プリント回路用に使用されるような基板（例：銅張り積層板）、カラーフィルターに用いられるようなガラス板（またはプラスチック板）、あるいは平版印刷版に使用されるような基板（例：陽極酸化されたAl板）上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布した後、制御された条件のもとでプリベークし、所定のマスクを通して光（あるいは電子線）照射したり、あるいはレーザー（あるいは電子線）による直接描画をした後、制御された条件のもとで、照射領域を現像処理して選択的に除去することにより、良好なパターン画像を形成することができる。

【0269】また、本明細書で言う現像液とは、以下に示す無機もしくは有機塩基の溶液があげられ、これは、先に説明した、酸を触媒とする反応により現像液に対する親和性あるいは溶解性が増加する性質を有する化合物（F）が、酸を触媒とする反応により、カルボキシル基や水酸基、シラノール基等へと変化したものを、溶解させるために用いられる。

【0270】したがって、それに相応しい現像液としては、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することが望ましい。更に、上記アルカリ類の水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0271】次に、本発明で使用の、発生した酸との反応により発色する性質を有する色素前駆体(G)について説明する。その様な化合物としては、既に公知の色素前駆体、例えば、トリフェニルメタン系色素、トリメタンフタリド系色素、フェノチアジン色素、フェノキサジン色素、フルオラン色素、インドリルフタリド色素、アザフタリド色素、ジフェニルメタン系色素、クロメノピラゾール系色素、ロイコオーラミン色素、ローダミンラクタム系色素、アゾメチン系色素およびロイコキサンテン系色素など挙げられる。

【0272】これら色素前駆体(G)の具体的な例は、特開昭59-190891号、特開昭60-202155号、特開昭62-167086号、特開昭61-51381号、特開昭60-184878号、特開昭50-195173号、特開昭62-27171号、特開昭62-106964号、特開昭62-4752号、特開昭61-230981号、特開昭61-101556号、特開昭62-84157号、特開昭56-52759号、特開昭60-196177号、特開昭58-7453号、特開昭58-76458号、特開昭59-135254号、特開昭55-265号、特開昭52-82243号、特開昭57-195155号、特開昭62-74961号、特開昭63-236679号、特開昭号、特開昭58-209589号、特開昭62-179983号、特開昭63-317558号、特開昭49-103710号、特開昭63-251278号、特開昭63-251279号、特開昭63-251280号、特開昭51-8012号、特開昭58-192887号、特開昭58-192885号、特開昭62-77132号、特開昭54-126114号、特開昭64-251148号、特開昭47-460110号、特開昭61-195164号、特開昭61-230981号、特開昭63-270662号、特開昭53-90255号、特開昭63-199268号、特開昭51-121035号、特開昭55-115448号、特開昭58-157779号、特開昭61-87758号、特開昭62-243652号、特開昭61-113589号、特開昭62-176881号、特開昭60-230890号、特開昭48-95420号、特開昭59-162086号、特開昭62-198495号、特開昭59-199757号、特開昭64-51978号、特開昭62-127353号、特開昭62-292859号、特開昭50-124930号、特開昭54-111528号、特開昭49-59127号、特開昭52-92618号、特開昭50-137549号、特開昭54-61637号、特開昭59-25393号、特開昭53-97512号、特開昭62-94841号、特開昭62-198494号、特開昭64-3176特公昭46-16052号、特公昭51-92207号、特公昭48-432

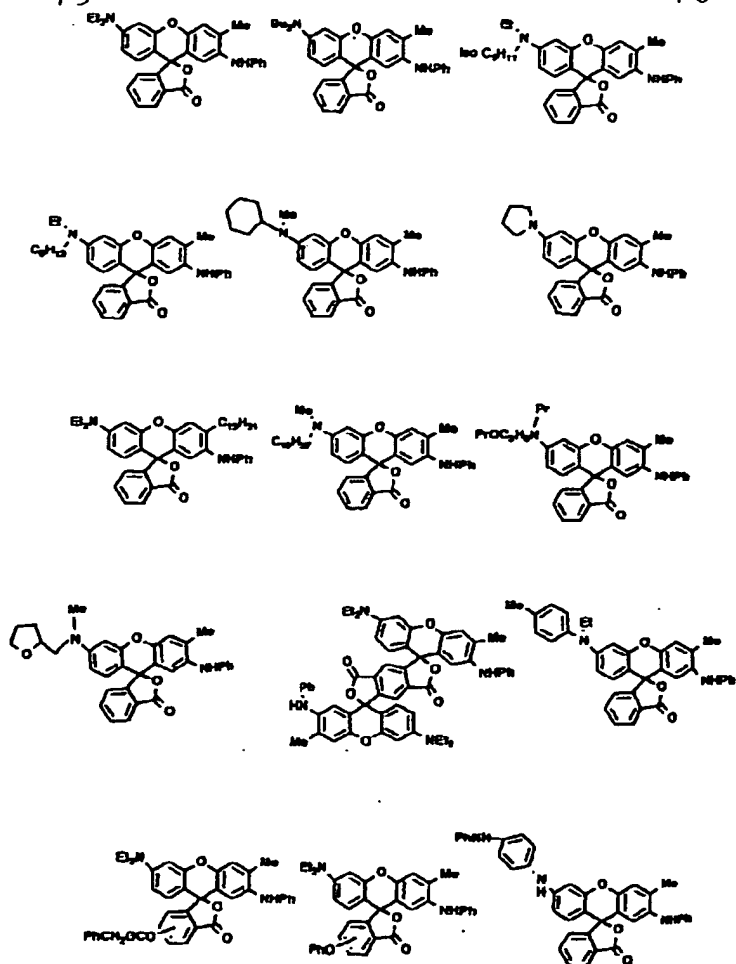
96号、特公昭51-23204号、特公昭52-10871号、特公昭58-40991号、特公昭51-15445号、特公昭60-27692号、特公昭54-26929号、特公昭55-49086号、特公昭56-162690号、特公昭46-4614号、特公昭号、47-20479特公昭47-42364号、特公昭60-1341号、特公昭59-30748号、特公昭47-1179号、特公昭45-4698号、特公昭46-16053号、特公昭49-3047号、特公昭45-8557号、特公昭61-12952号、特公昭56-12515号、特公昭64-2589号、特公昭46-22649号、特公昭54-25445号、特公昭47-19799号、特公昭51-23202号、特公昭55-7473号、特公昭56-11596号、特公昭57-24233号、特公昭60-25275号、特公昭60-23991号、特公昭51-92207号、特公昭48-18725号、特公昭61-25745号、特公昭51-16807号、特公昭63-43398号、特公昭42-25654号、特公昭59-3279号、特公昭60-6794号、特公昭50-14532号、特公昭37-4041号、特公昭46-12248号、特開平4-224990号、特開平4-225982号、特開平4-18060号、特開平2-26789号、特開平3-143680号、特開平3-294280号、特開平2-58574号、特開平3-127794号、特開平1-190484号、特開平2-26783号、特開平4-223467号、特開平1-213636号、特開平1-160979号、特開平1-264889号、特開平2-135264号、特開平2-39987号、特開平2-26782号、特公平4-60035号、米国特許第4444591号、米国特許第4515971号、米国特許第4341403号、米国特許第3560229号、米国特許第4436920号、米国特許第4390616号、米国特許第4775656号、米国特許第3514310号、米国特許第2417897号、米国特許第2548366号、米国特許第2505472号、米国特許第4220356号、米国特許第4057562号、米国特許第4316036号、米国特許第4505093号、米国特許第4562449号、米国特許第3873573号、米国特許第4119777号、米国特許第4795736号、米国特許第4794069号、米国特許第3787412号、米国特許第4820841号、米国特許第4598150号、米国特許第4446321号、英国特許第1339316号、英国特許第1160940号、欧州特許第433024等の公知文献にて開示されている材料を用いることができる。具体的な化合物を以下に示す。

【0273】

【化18】

75

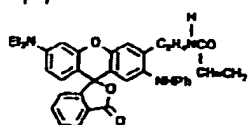
76



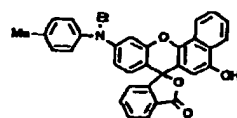
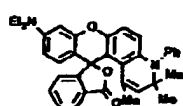
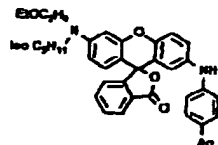
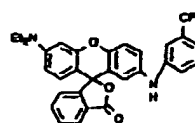
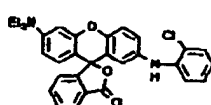
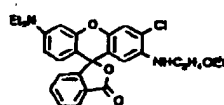
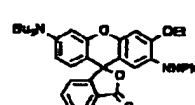
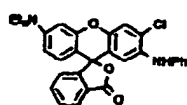
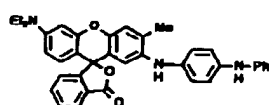
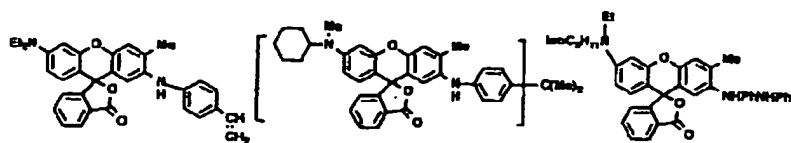
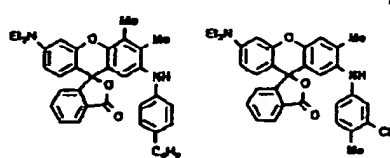
【0274】

* * 【化19】

77



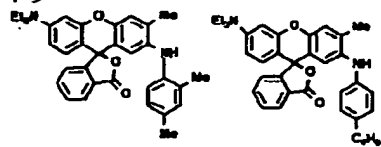
78



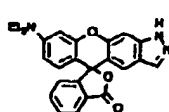
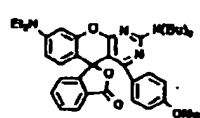
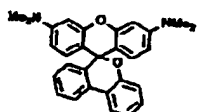
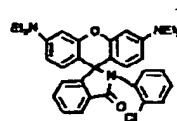
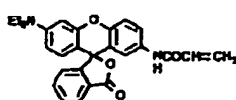
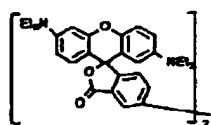
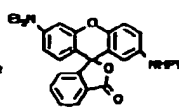
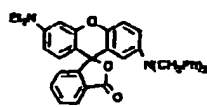
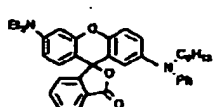
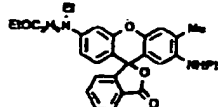
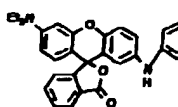
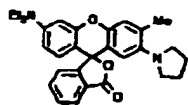
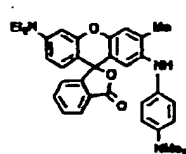
【0275】

* 30 * 【化20】

79



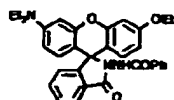
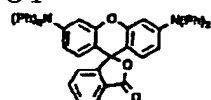
80



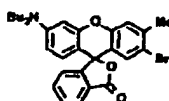
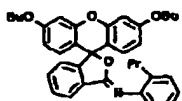
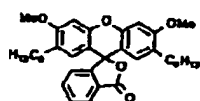
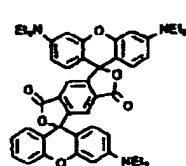
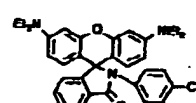
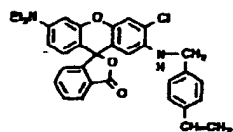
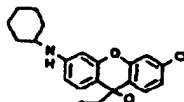
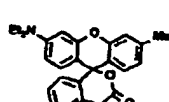
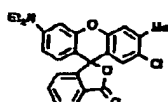
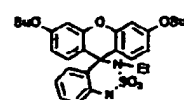
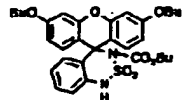
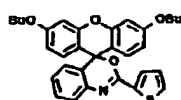
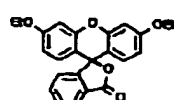
【0276】

* * 【化21】

81

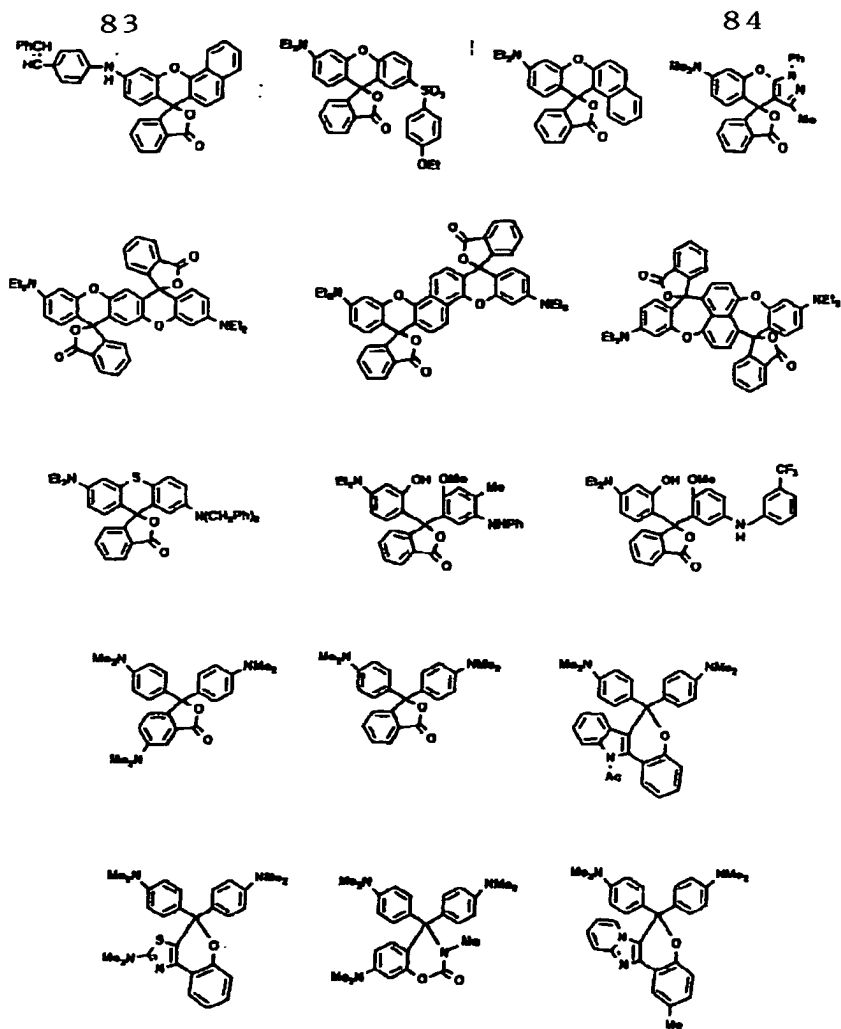


82



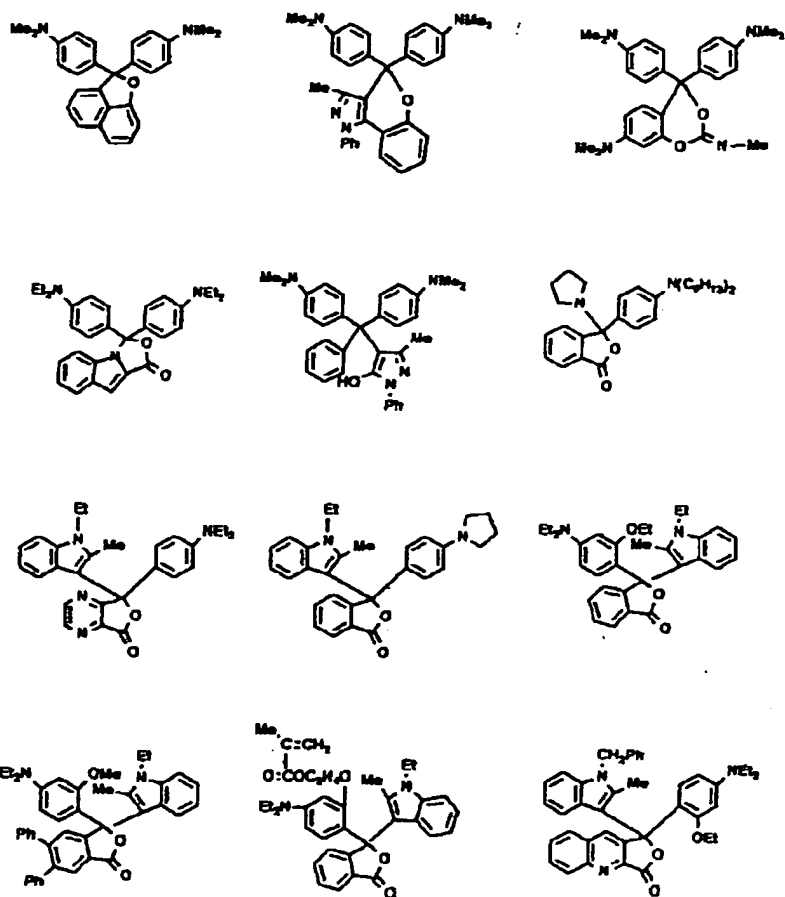
【0277】

* * 【化22】



【0278】

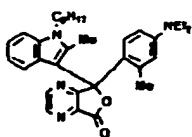
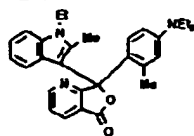
* * 【化23】



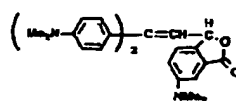
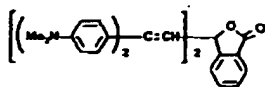
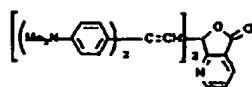
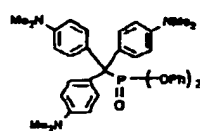
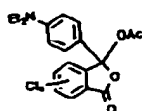
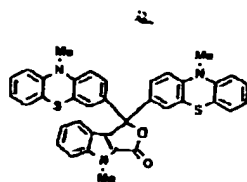
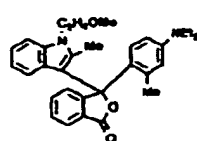
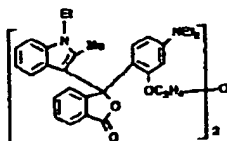
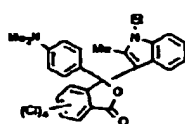
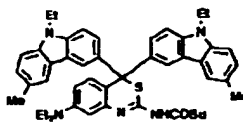
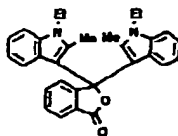
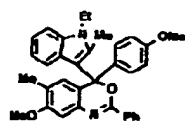
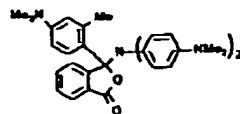
(45)

特開平10-7709

87

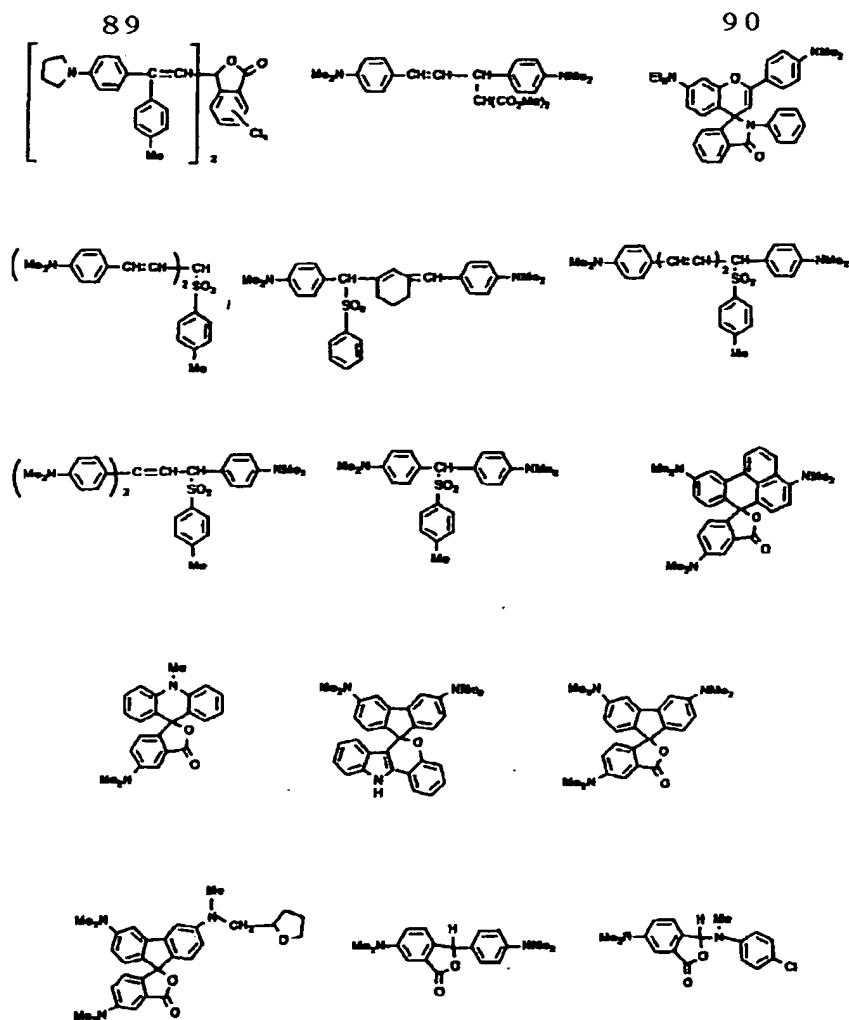


88



【0280】

30【化25】



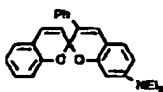
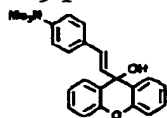
【0281】

* 30 * 【化26】

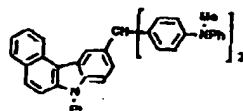
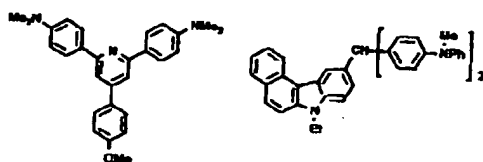
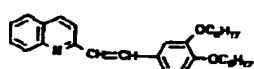
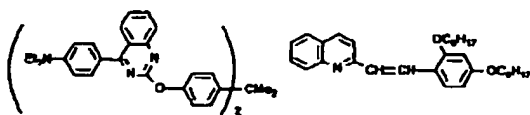
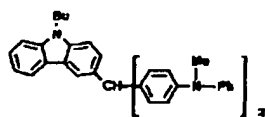
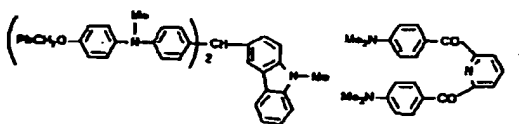
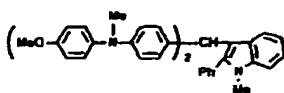
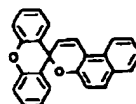
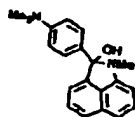
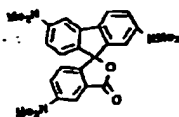
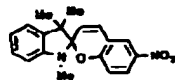
(47)

特開平10-7709

91



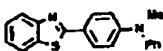
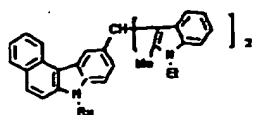
92



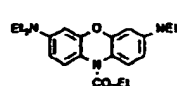
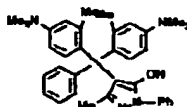
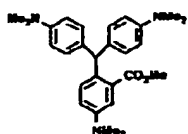
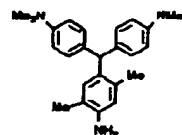
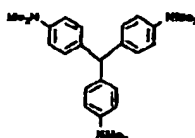
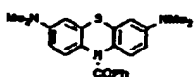
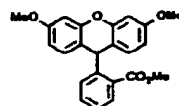
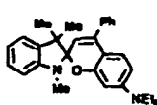
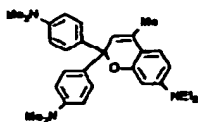
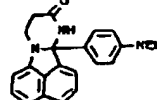
【0282】

* * 【化27】

93



94



【0283】また、上記画像形成用組成物には、さらに高分子バインダーを混合することが望ましい。その様な高分子バインダーには特に制限はないが、本発明で使用する感エネルギー線酸発生剤(A)、感エネルギー線塩基発生剤(B)、色素前駆体(G)、あるいは増感剤

(C)との相溶性を有し、かつ適当な溶媒によって溶解され塗布可能であり、また望ましくは熱可塑性の高分子化合物であれば特に問題はなく、さらには、色素前駆体(G)の発色を誘起しうるカルボキシル基、スルホン酸基、フェノール性水酸基、シラノール基などを有しない高分子化合物であればより好ましい。これら官能基の最低含有量については、適宜選択することが望まれる。

【0284】具体的高分子バインダーの例としては、ポリスチレン、スチレン/アクリル酸エステル共重合体、スチレン/メタクリル酸エステル共重合体、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチルなどのポリアクリル酸エステル類、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチルなどのポリメタクリル酸エステル類、ポリ酢酸ビニル、エチレン/酢酸ビニル共重合体、ポリウレタン、ビスフェノールA(または、テトラブプロモビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、セルロースアセテート、セルロースアセテートサクシネート、メチルセルロース、エチルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂などを挙げることができる。また、本発明の画像形成用組成物には、発生した酸および塩基性化合物によつて硬化可能な前記した化合物を混合して用いることも可能である。

【0285】以上、本発明で使用する画像形成用組成物の配合比に特に制限はないが、好ましくは、該組成物中、感エネルギー線酸発生剤(A)の含有率は0.1~40重量%の範囲、感エネルギー線塩基発生剤(B)の含有率は0.1~40重量%の範囲、色素前駆体(G)の含有率は0.1~40重量%の範囲であり、増感剤(C)の含有率は0.1~40重量%の範囲であり、高分子バインダーの含有率は10~95重量%の範囲である。また、さらに酸硬化性化合物(D)あるいは塩基硬化性化合物(E)を混合する際の該化合物の配合比は、高分子バインダーの配合量に対し1/10~5倍の範囲の重量比で配合することができる。特に色素前駆体(G)の含有率は、最大発色濃度が、光学濃度(Optical Density)で少なくとも1.0以上、より好ましくは1.5以上になるように調整することが望ましい。

【0286】上記配合比の画像形成用組成物を、シート状基材の上に膜形成された画像形成媒体とするに当たっては、該画像形成用組成物を溶媒に溶解して、基材上に塗布する方法をとることができる。ここで使用する溶媒としては、特に限定はないが、例えばMEK、MIBK、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸アミル(またはイソアミル)、酢酸ブチルなどの酢酸エステル系溶媒、乳酸メチル、乳酸エチルなどの乳酸エステル類、1,1,2,2-テトラクロロエタン、エチレンジクロライドなどのハロゲン系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテ

30

40

50

ル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコール誘導体系溶媒、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどが好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。また、一旦基材上に形成した画像形成媒体を、熱転写方式などにより他の基材に転写して画像形成媒体を作成する方法も選択できる。

【0287】また、さらに上記溶媒に界面活性剤、ハレーション防止剤、帯電防止剤、レベリング剤、消泡剤などの添加剤を適宜混合して使用することも可能である。

【0288】この様にして調整した、本発明の画像形成用組成物を含む溶液は、ロールコーター、スピンコーター、グラビアコーター、バーコーターなどを用いてシート状基材上に塗布され、これを乾燥することによって皮膜を形成することができる。シート状基材として、本発明で用いられるものに制限はないが、紙、不織布、布、多孔質ガラスシートなどの多孔質性基材、あるいは合成紙、コート紙、高分子フィルム、金属箔などの基材等を使用することが可能である。これらの基材は単独でも良いし、積層された複合基材の形態でも使用できる。また、この様にして形成された画像形成用媒体の皮膜を保護する目的で、さらに高分子フィルムなどの保護膜を設けることも可能である。

【0289】以上の様にして作成された本発明の画像形成用媒体を用いて画像形成するには、次の四種の方法が好ましく使用される。先ず第一の方法としては、該媒体全面にエネルギー線を照射し、色素前駆体(G)を充分発色せしめた後、ネガ画像部に当たる部位を選択的に加熱し、発色部位を完全に消色し所望の画像パターンを形成する方法である。これは、本発明で使用する感エネルギー線酸発生剤(A)が、加熱により酸を失活するという性質を有するが故に成しえる方法である。

【0290】第二の方法としては、ネガ画像部に当たる部位を先ず選択的に加熱し、感エネルギー線酸発生剤(A)を熱分解せしめた後、媒体全面にエネルギー線を照射し、所望の画像パターンを形成する方法である。これら、第一および第二の方法は、感エネルギー線塩基発生剤(B)の存在がなくても、画像形成可能であることは、既に本発明者らによって確認されているが、以下の方法は、感エネルギー線塩基発生剤(B)の併用によりはじめて可能となる方法であり、本発明に至ったものである。

【0291】すなわち、第三の方法としては、該媒体全面にエネルギー線を照射し、色素前駆体(G)を充分発色せしめた後、ネガ画像部に当たる部位を、マスクフィルムを通して、あるいは直接レーザー光を照射して選択

的に塩基を発生させ、中和によって酸発色した色素を消色せしめ、所望の画像パターンを形成する方法である。

【0292】第四の方法は、ネガ画像部に当たる部位を、マスクフィルムを通して、あるいは直接レーザー光を照射して選択的に塩基性化合物を発生させた後、媒体全面に感エネルギー線酸発生剤(A)(または増感剤)が吸収するエネルギー線を照射して、発生した塩基以上の量の酸を発生せしめ、色素前駆体を発色させる方法である。これら第三および第四の方法において、感エネルギー線酸発生剤(A)と感エネルギー線塩基発生剤

(B)が作用するエネルギー線のエネルギーレベルに差があると、どちらか一方のみを選択的に反応せしめることが可能となるので好ましい。特に、本発明では、感エネルギー線塩基発生剤(B)の方が、感エネルギー線酸発生剤(A)(または増感剤)より、高いレベルのエネルギー線で作用せしめることが好ましい。

【0293】

【作用】本発明の感エネルギー線活性剤組成物において、感エネルギー線酸発生剤(A)は、活性線の照射によって、分子内でエネルギー移動または電子移動反応を起こし分解することにより酸を発生する。さらにここで発生した酸は、加熱により分解し、酸を消失する。

【0294】また、増感剤(C)をさらに添加した場合は、活性線の照射によって、増感剤(C)と感エネルギー線酸発生剤(A)の間で、エネルギー移動もしくは電子移動が起こり、該感エネルギー線酸発生剤(A)を、より効果的に分解して酸を発生せしめることが可能となる。

【0295】一方、感エネルギー線塩基発生剤(B)は、活性線の照射によって、分子内でエネルギー移動または電子移動反応を起こし分解することにより塩基(アミン)を発生する。

【0296】したがって、これら感エネルギー線酸発生剤(A)と、感エネルギー線塩基発生剤(B)とを組み合わせた感エネルギー線活性剤組成物を使用することによって、酸発生剤としての機能と塩基発生剤としての機能を、それぞれが互いに中和抑制することなしに、それぞれの効果を発現することが可能となる。

【0297】よって、本発明の感エネルギー線活性剤組成物を用いることにより、低エネルギーの活性線で感応可能な、酸硬化性化合物(D)や塩基硬化性化合物(E)の硬化性感応性組成物や、酸を触媒とする反応により現像液に対する親和性あるいは溶解性が増加する性質を有する化合物(E)を含むポジ型感応性組成物、さらには、発生した酸との反応により発色する性質を有する色素前駆体(F)を用いた画像形成用組成物を提供することが可能となる。

【0298】

【実施例】以下、実施例にて本発明を詳細にするが、本発明は下記のものに限定されるものではない。尚、例中、

部は重量部を示す。

【0299】実施例1

酸硬化性化合物(D)および塩基硬化性化合物(E)として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート(ユニオンカーバイド社製、製品名ERL-4221)100部、感エネルギー線酸発生剤(A)としてジメチルフェナシルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート3部、感エネルギー線塩基発生剤(B)としてPBG-1を3部からなる硬化性感応性組成物を、バーコーターを用いて約10μmの厚みにアルミ板上に塗布し、東芝(株)製紫外線照射装置(メタルハライドランプ3KW2灯、120W/cm、照射距離180mm、カットフィルターにて340nm光以上の長波長の光を使用)にて15m/minのコンベアスピードで照射したところ、タックはあるが硬化物が得られた。ついで、該硬化物を120℃で2分加熱し、上記した東芝(株)製紫外線照射装置(メタルハライドランプ3KW2灯、120W/cm、照射距離180mm)でカットフィルターを使用せず5m/minのコンベアスピードで照射したところ、タックフリーの硬化物が得られた。

【0300】比較例1

実施例1におけるPBG-1を使用しない他は、実施例1と同様の操作を行ったところ、タックフリーの硬化物は得られなかった。

【0301】比較例2

実施例1におけるジメチルフェナシルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートかわり *

第1表

実施例 感エネルギー線酸発生剤(A)

3	テトラフルオロフェナシルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
4	シメチルペンタフルオロフェニル スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
5	シメチルペンタフルオロフェニル スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
6	シメチル(ペンタフルオロフェニル) スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
7	シメチルペンタフルオロフェニル スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
8	シメチル(ペンタフルオロフェニル) スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
9	シメチルアリルスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
10	シメチルメチルシスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
11	シメチルフェニルシスルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
12	シメチルペンタフルオロフェニル スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
13	シメチルペンタフルオロフェニル スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
14	シメチルペンタフルオロフェニル スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
15	シメチル(ペンタフルオロフェニル) スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
16	シメチルペンタフルオロフェニル スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
17	シメチル(ペンタフルオロフェニル) スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
18	トリフルオロペンタフルオロフェニル スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
19	トリフルオロペンタフルオロフェニル スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
20	シメチルペンタフルオロフェニル スルホニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート

*に、公知の光酸発生剤であるジメチルフェナシルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートを3部使用した他は実施例1と同様の操作を行ったところ、タックフリーの硬化物は得られなかった。

【0302】実施例2

実施例1の硬化性感応性組成物に、増感剤(C)として9,10-ジメチルアントラセンを3部さらに添加して得た硬化性感応性組成物を、バーコーターを用いて約10μmの厚みにアルミ板上に塗布し、東芝(株)製紫外線照射装置(メタルハライドランプ3KW2灯、120W/cm、照射距離180mm、カットフィルターにて380nm光以上の長波長光を使用)にて25m/minのコンベアスピードで照射したところ、タックはあるが硬化物が得られた。ついで、該硬化物を120℃で2分加熱し、上記した東芝(株)製紫外線照射装置(メタルハライドランプ3KW2灯、120W/cm、照射距離180mm)でカットフィルターを使用せず5m/minのコンベアスピードで照射したところ、タックフリーの硬化物が得られた。

【0303】実施例3～実施例56

実施例1におけるジメチルフェナシルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート3部かわりに、第1表に示した感エネルギー線酸発生剤(A)に替えた他は、実施例1と全く同様の操作で、実験をそれぞれ行ったところ、いずれの場合も、タックフリーの硬化膜が得られた。

【0304】

- 21 トリアニル(p-シアハ[○]ソジ[●])ホスホニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 22 トリメチルフェニルホスホニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 23 トリアニル(p-シアフェニル)ホスホニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 24 N-ハ[○]ソジ[●]ヒ[○]リジ[○]ニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 25 N-(p-シアハ[○]ソジ[●])ヒ[○]リジ[○]ニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 26 4-シアノ-1-フェニルヒ[○]リジ[○]ニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 27 2-メチル-1-エチルヒ[○]リジ[○]ニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 28 N-ハ[○]ソジ[●]メチルニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 29 N-(p-シアハ[○]ソジ[●])メチルニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 30 4-シアノ-1-フェニルメチルニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 31 2-メチル-1-エチルメチルニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 32 N-ハ[○]ソジ[●]イソメチルニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 33 N-(p-シアハ[○]ソジ[●])イソメチルニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 34 6-クロロ-1-フェニルイソメチルニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 35 2-メチル-1-エチルイソメチルニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 36 N-ハ[○]ソジ[●]チアゾリウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 37 N-(p-シアハ[○]ソジ[●])チアゾリウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 38 2-メチル-1-チアゾリウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 39 6-ヒド[○]ロキシ-3-フェニルチアゾリウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 40 N-ハ[○]ソジ[●]メチルチアゾリウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 41 N-(p-シアハ[○]ソジ[●])メチルチアゾリウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 42 2-クロロ-3-ハ[○]ソジ[●]ヒド[○]ロキシメチルチアゾリウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 43 6-ヒド[○]ロキシ-3-フェニルメチルチアゾリウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 44 シ[○](2-フリル)ヨド[○]ニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 45 シ[○](2-チニル)ヨド[○]ニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 46 ヒ[○]ス(2-(3-メチル)フリル)ヨド[○]ニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 47 ヒ[○]ス(2-(3-メチル)チニル)ヨド[○]ニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 48 シ[○]フェニルヨド[○]ニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 49 ヒ[○]ス(p-ヒ-7[○]フェニル)ヨド[○]ニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 50 トリアニルホスホニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 51 トリアニルホスホニウム テトラキス(ハ[○]ソタフオロフェニル)ホ[○]レート
- 52 シ[○]メチル[○]ソジ[●]ホスホニウム
テトラキス(3,5-ヒ[○]ス(トリフルオロメチル)フェニル)ホ[○]レート
- 53 シ[○]メチル[○]ソジ[●]ホスホニウム
テトラキス(3,5-ヒ[○]ス(トリフルオロメチル)フェニル)ホ[○]レート
- 54 2-メチル-1-エチルヒ[○]リジ[○]ニウム
テトラキス(3,5-ヒ[○]ス(トリフルオロメチル)フェニル)ホ[○]レート
- 55 シ[○](2-チニル)ヨド[○]ニウム
テトラキス(3,5-ヒ[○]ス(トリフルオロメチル)フェニル)ホ[○]レート
- 56 (カ5-2,4-ジクロ[○]ソジ[●]ニル-1-イル)
[(1,2,3,4,5,6-カ)-(1-メチル)ハ[○]ソジ[●]ソ]鉄
テトラキス(3,5-ヒ[○]ス(トリフルオロメチル)フェニル)ホ[○]レート

【0305】実施例57～実施例65

実施例2における9, 10-ジメチルアントラセン0.5部のかわりに、第2表に示した増感剤(C)を0.5部、それぞれ添加して得た感応性組成物を、実施例2と全く同様の操作をそれぞれ行ったところ、実施例2と同様、タックフリーの硬化膜が得られた。

【0306】第2表

*

実施例 増感剤(C)

- 57 アントラセン
- 58 9,10-ヒ[○]ス(フェニルメチル)アントラセン
- 59 9-ブ[○]ロアントラセン
- * 50 60 9,10-シ[○]フェニルアントラセン

101

- 61 9,10-ジフェニルアントラセン
 62 1,8-ジフェニル-9,10-ビス(フェニルエチル)アントラセン
 63 7,10-ジフェニルアントラセン
 64 ベンゾ[ghi]ペラセン
 65 1,8-ビス(フェニル)アントラセン

【0307】実施例66～実施例68

実施例1におけるPBG-1を3部のかわりに、PBG-2、PBG-3、PBG-3をそれぞれ3部に替えた他は、実施例1と全く同様の操作で、実験をそれぞれ行ったところ、いずれの場合も、タックフリーの硬化膜が得られた。

【0308】実施例69

酸を触媒とする反応により現像液に対する親和性あるいは溶解性が変化する性質を有する化合物(F)として、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシシチレン)(重量平均分子量:30,000)を3部、感エネルギー線酸発生剤(A)として、ジメチルフェナシルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート0.3部、感エネルギー線塩基発生剤(B)として、PBG-1を0.3部、増感剤(C)として、9,10-ビス(フェニルエチル)アントラセンを0.3部からなるポジ型感応性組成物を、シクロヘキサノン27部に溶解して得た感光液を、スピナーを用いて、陽極酸化処理したアルミ板上に、2.0μmの厚みにて塗布した後、オープン中で60℃/10分間アリーブして感光板を作成した。まず、該感光板に、超高圧水銀灯(500W、ウシオ電機社製)の315nmを全面露光した。ついで、超高圧水銀灯(500W、ウシオ電機社製)の435nmをポジマスク(L/S=30μm)を通して露光し、100℃で3分間ポストバークした。ついで、1.2%炭酸ナトリウム水溶液にて現像(25℃/1分間)し、水洗後乾燥したところ、矩形パターンのご良好(L/S=30μm)なパターンを得た。パターン形成に要した露光エネルギー量は35mJ/cm²(残膜率:99%)であった。

【0309】実施例70

高分子バインダーとしてポリビニルブチラールを3部、感エネルギー線酸発生剤(A)として、ジメチルフェナ

102

シルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートを0.3部、感エネルギー線塩基発生剤(B)として、PBG-1を0.3部、増感剤(C)として、9,10-ジメチルアントラセンを0.2部、色素前駆体(G)として、クリスタルバイオレットラクトン(CVL)を0.5部からなる画像形成用組成物を、シクロヘキサノン27部に溶解し、該溶液をロールコートを用いて、ポリエステルフィルム(厚み50μm)に塗工した後、オープン中で60℃/10分間アリーブして、記録層の厚みが3μmの画像形成媒体を作成した。該媒体に、超高圧水銀灯(500W、ウシオ電機社製)の405nm光を用いて全面露光し、CVLを発色(青色)させた(発色濃度OD=1.3)。ついで、ポジマスクフィルムを通して超高圧水銀灯(500W、ウシオ電機社製)の315nm光を用いて露光することにより、ネガ部位(非画像部)のみを消色せしめることができた(OD=0.05)。

【0310】

【発明の効果】以上説明したように、感エネルギー線酸発生剤(A)と感エネルギー線塩基発生剤(B)とからなる感エネルギー線活性剤組成物が提供され、該感エネルギー線活性剤組成物に、酸硬化性化合物(D)および塩基硬化性化合物(E)の硬化性感応性組成物が提供され、あるいは、該感エネルギー線活性剤組成物に、酸を触媒とする反応により現像液に対する親和性あるいは溶解性が増加する性質を有する化合物(F)を混合することにより、ポジ型感応性組成物が提供され、さらには、該感エネルギー線活性剤組成物に、酸によって発色する性質を有する色素前駆体(G)を混合することにより画像形成用組成物が提供される。したがって、本発明の組成物は、成型樹脂、注型樹脂、封止剤、歯科用重合レジン、光造形樹脂、プリント基板用レジスト、カラーフィルター用レジスト、マイクロエレクトロニクス用レジスト、印刷版用感光性樹脂、感光性インキジェット、印刷(オフセット、グラビア、シルクスクリーン)用インキ、印刷校正用カラープルーフ、塗料、表面コート剤、接着剤、粘着剤、離型剤、ホログラム記録材料等の各種材料に好適に用いられる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	FI	技術表示箇所
C08G 65/00	NQE		C08G 65/00	NQE
	NRT		69/20	NRT
	NTB		73/00	NTB
	NTV		75/00	NTV
	NUD		77/08	NUD
	NUX		85/00	NUX

(53)

特開平10-7709

G03F 7/004 503
7/029

G03F 7/004 503
7/029